

SÉRIE A, N° 1841

N° D'ORDRE :

2708

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. André GUILLEMONAT

1^{re} THÈSE. — OXYDATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES PAR
L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

21 DEC. 1938

Soutenues le **Décembre 1938** devant la Commission d'examen.

M. BRUHAT..... *Président.*

M. LESPIEAU..... } *Examineurs.*

M. DUPONT..... }

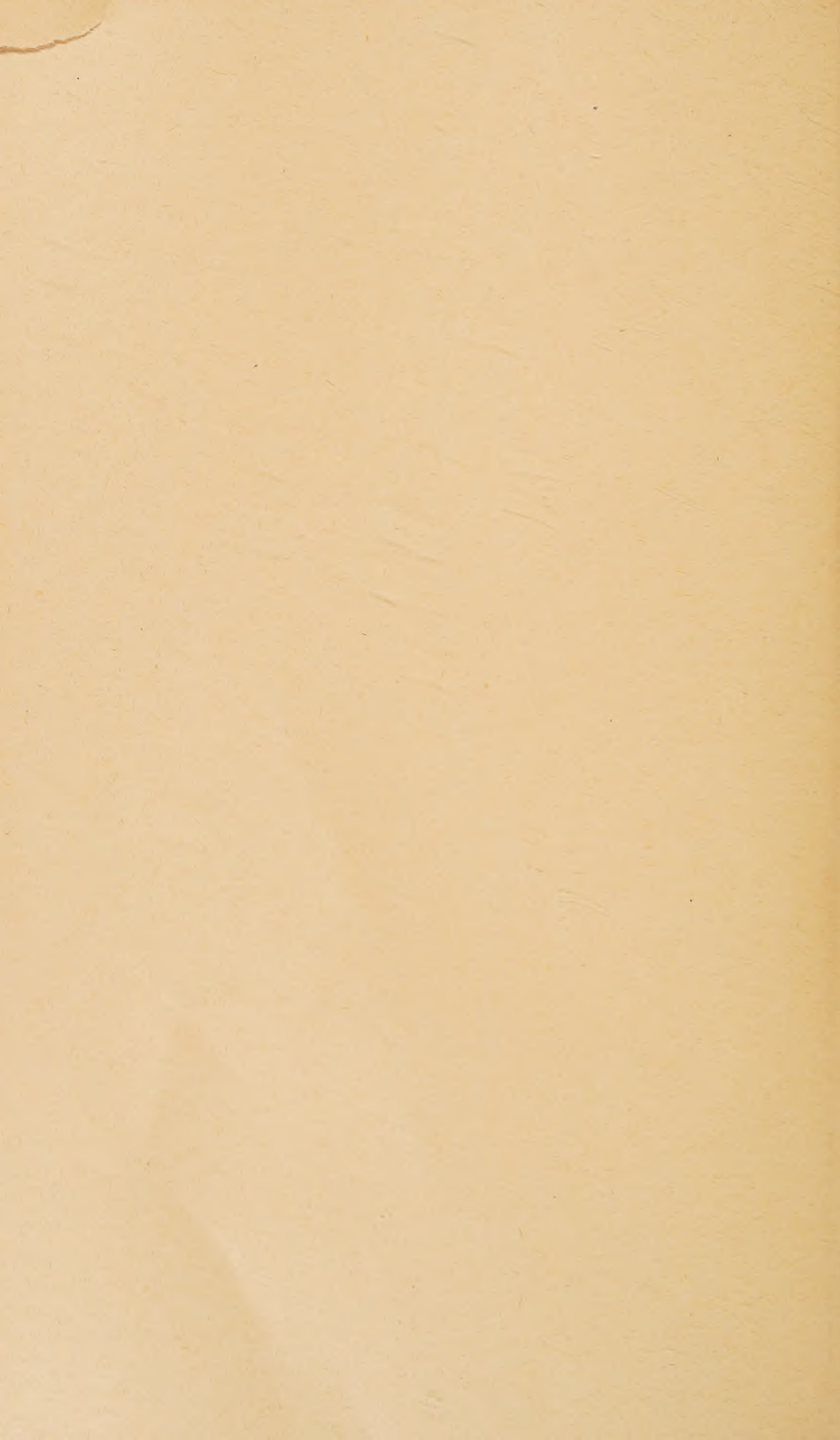
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938



SÉRIE A, N° 1841

N° D'ORDRE :

2708

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. André GUILLEMONAT

1^{re} THÈSE. — OXYDATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES PAR
L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Décembre 1938** devant la Commission d'examen.

M. BRUHAT..... *Président.*

M. LESPIEAU.....

M. DUPONT..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

*Professeurs honoraire*s.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCO.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
N..... T Chimie générale.
Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN..... T Chimie physique.
E. CARTAN..... T Géométrie supérieure.
A. COTTON..... T Recherches physiques.
J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PÉREZ.... T Zoologie.
M. GUICHARD..... T Analyse et mesures chimiques.
Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM.. T Botanique.
G. JULIA..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN..... T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY. T Pétrographie.
H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY..... T Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH.... T Physique.
G. BRUHAT..... T Physique théorique et physique céleste.
E. DARMOIS..... T Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE..... T Physique Générale et Radioactivité.
A. DUFOUR..... T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER..... T Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND. T Botanique.
M. JAVILLIER..... T Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY.... T Physiologie comparée.
F. PICARD..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... T Géologie.
P. PASCAL..... T Chimie minérale.
M. FRÉCHET..... T Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. ESCLANGON.... T Astronomie.

M^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique.
H. BÉGHIN..... T Mécanique physique expérimentale.
FOCH..... T Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... T Physique (P. C. B.).
De BROGLIE..... T Théories physiques.
CHRÉTIEN..... T Optique appliquée.
P. JOB..... T Chimie générale.
LABROUSTE..... T Physique du Globe.
PRENANT..... T Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY..... T Mécanique physique expérimentale.
COMBES..... T Physiologie végétale.
GARNIER..... T Mathématiques générales.
PÈRES..... T Mécan. théor. des fluides.
HACKSPILL..... T Chimie (P. C. B.).
LAUGIER..... T Physiologie générale.
TOUSSAINT..... T Technique Aéronautique.
M. CURIE..... T Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... T Hautes températures.
CHAZT..... T Mécanique rationnelle.
GAULT..... T Chimie (P. C. B.).
CROZE..... T Recherches physiques.
DUPONT..... T Théories chimiques.
LANQUINE..... T Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON..... T Mathématiques générales.
BARRABÉ..... T Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT..... T Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN..... T Théories physiques.
VAVON..... T Chimie organique.
G. DARMOIS..... T Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
CHATTON..... T Biologie maritime.
AUBEL..... T Chimie biologique.
Jacques BOURCART. T Géographie physique et géologie dynamique.
M^{me} JOLIOT-CURIE. T Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL..... T Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES..... T Enseignement de Physique.
GRASSÉ..... T Biologie animale (P. C. B.).
PRÉVOST..... T Chimie (P. C. B.).
BOULIGAND..... T Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. LESPIEAU
Membre de l'Institut

Hommage de respect et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT

Officier de la Légion d'honneur

Témoignage de ma profonde gratitude.

OXYDATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES PAR L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX

Par ANDRÉ GUILLEMONAT
Agrégré de l'Université.

INTRODUCTION

Depuis les travaux de Riley et de ses collaborateurs, l'anhydride sélénieux a été largement utilisé en chimie organique comme oxydant. Il s'est révélé comme le réactif de choix pour oxyder les groupements CH^3 et CH^2 activés par des liaisons multiples voisines.

Malgré le nombre, déjà grand, des travaux publiés sur les oxydations par l'anhydride sélénieux, les règles prévisionnelles de son action étaient imparfaitement déterminées et le mécanisme à peu près inconnu. Le problème que je me suis proposé fut d'établir expérimentalement ces règles et de chercher à élucider ce mécanisme.

Tel quel ce sujet est extrêmement vaste, car l'anhydride sélénieux oxyde les alcools, les cétones, les aldéhydes, les esters, les acides et leurs anhydrides, les carbures éthyléniques et acétyléniques. Il m'a donc fallu me limiter et dans le présent travail je me suis borné à l'étude des oxydations des carbures éthyléniques. J'ai été guidé dans ce choix par les raisons suivantes :

1° Les carbures éthyléniques constituent la classe la plus simple de corps susceptibles d'être oxydés par l'anhydride sélénieux, il m'a donc paru de bonne logique de commencer par eux.

2° Les exemples donnés dans la littérature ne permettent l'établissement d'aucune règle précise, tandis que, pour d'autres catégories de composés comme les alcools, les éthers-sels, les aldéhydes, les acides et leurs anhydrides, les lois d'oxydation, d'ailleurs simples, paraissent à peu près établies.

3° Les alcools, cétones et aldéhydes α éthyléniques obtenus dans ces oxydations sont souvent difficiles à préparer par une autre méthode de sorte que les règles prévisionnelles de leur obtention m'en sont apparues importantes.

4° Il m'a semblé intéressant de vérifier si les lois d'oxydation par l'anhydride sélénieux étaient suffisamment rigides, pour que ce réactif pût être utilisé avantageusement dans les déterminations de structure, son mode d'action particulier lui permettant de parer aux insuffisances ou de compléter les renseignements donnés par les oxydants classiques : permanganate et ozone.

5° Enfin l'anhydride sélénieux conservant inaltérée la liaison éthylénique si fragile vis-à-vis de la plupart des oxydants, l'étude du mécanisme de son action m'a paru digne d'intérêt.

Les techniques décrites dans la littérature étant assez variées il m'a fallu faire un choix parmi elles, mon premier chapitre est donc consacré à l'étude du mode opératoire.

L'expérience ayant montré que l'oxydation présentait des caractères différents suivant la nature de la liaison éthylénique, j'ai classé les carbures étudiés en deux groupes :

a) ceux dont un au moins des carbones doublement liés est complètement substitué ;

b) ceux dont aucun des carbones doublement liés n'est complètement substitué.

Les carbures du premier groupe sont beaucoup plus réactifs que ceux du second, surtout dans la série aliphatique, mon effort a donc porté en majeure partie sur eux.

Dans chacun de ces groupes j'ai cru bon d'examiner séparément les carbures aliphatiques et les carbures cycliques.

Mes deux derniers chapitres comportent l'un l'étude du mécanisme de l'oxydation et l'autre la liste des spectres Raman des corps décrits dans le présent travail. J'ai cru bon de réunir tous ces spectres dans un chapitre spécial afin de ne pas alourdir mon exposé, car, actuellement sur les vingt ou trente raies que fournit pour un corps la spectrographie Raman, deux ou trois tout au plus sont « utiles » au chimiste, en dehors de l'utilité du spectre entier pour la caractérisation du corps et de sa pureté.

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure, sous la direction bienveillante de M. le professeur Dupont. Ce m'est un plaisir de lui exprimer ici mes remerciements et ma profonde gratitude pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués et pour l'intérêt qu'il m'a toujours manifesté.

Je tiens également à assurer de ma respectueuse reconnaissance, M. le professeur Lespieau, sous la direction duquel j'ai effectué mes débuts dans la chimie, et qui n'a jamais cessé de s'intéresser à mon travail.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE DE L'OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX

Choix du solvant. — On trouve dans la littérature un assez grand nombre de modes opératoires. Quelquefois l'on se borne à chauffer le corps à oxyder avec le réactif, c'est une méthode assez brutale qui ne convient que dans le cas particulier où les produits de départ et d'arrivée sont relativement résistants. Le plus souvent, pour modérer la réaction, on utilise des solvants variés : alcool éthylique, xylène, eau, acide acétique. Le xylène et l'eau ont été peu employés et ne présentent aucun intérêt spécial, ils n'améliorent ni les rendements, ni la pureté des corps obtenus.

L'alcool éthylique qui a l'avantage de dissoudre à la fois l'anhydride sélénieux et les carbures d'hydrogène a été employé soit anhydre, soit plus ou moins dilué d'eau. Dans le premier cas le produit principal d'oxydation est un éther-oxyde α éthylénique (1), dans le second c'est un alcool α éthylénique plus ou moins souillé de son produit d'oxydation primaire aldéhyde ou cétone.

L'acide acétique présente l'intérêt de fixer, sous forme d'acétate, l'alcool α éthylénique qui se forme tout d'abord (1) et d'éviter ainsi son oxydation ultérieure. Les produits obtenus constituent alors un mélange plus simple et par suite plus facile à séparer en ses constituants. D'autre part, on constate que les rendements sont meilleurs lorsqu'on opère en milieu acétique qu'avec tout autre solvant. Cela s'explique en partie par le fait que les aldéhydes ou cétones obte-

nues, en milieu aqueux ou alcoolique, sont des produits fragiles qui subissent des polymérisations ou des oxydations entraînant une diminution du rendement. Pour ces deux raisons : rendements meilleurs et produits plus purs, j'ai toujours utilisé comme milieu réactionnel l'acide acétique. En réalité l'acide acétique seul ne fixe pas toujours assez vite l'alcool α éthylnique, produit primaire de la réaction et j'ai été conduit, pour augmenter la vitesse d'éthérification, à utiliser comme solvant soit un mélange d'acide et d'anhydride acétique (2), soit de l'anhydride acétique pur (cf. 3).

Proportion des corps réagissants. — Pour éviter la formation de cétone ou d'aldéhyde on a été rapidement amené à prendre un défaut d'anhydride sélénieux (4). Cette précaution n'est pas suffisante si l'on n'opère pas en milieu acétique, elle est nécessaire même si l'on utilise ce dernier milieu.

Afin de préciser la quantité de réactif à employer j'ai fait divers essais avec des proportions variables d'anhydride sélénieux. Les résultats consignés dans le tableau ci-dessous sont relatifs au méthyl-3 pentène-3 :

Molécule de SeO_2 pour une de carbure	Rendement en acétate	Carbure inattaqué	Observations
0,5 (quantité théorique).	33 0/0	10 0/0	Présence de cétone
0,45	34 0/0	20 0/0	Traces de cétone
0,35	33 0/0	33 0/0	Pas de cétone
0,25	23 0/0	40 0/0	Pas de cétone

Les rendements sont calculés par rapport à la quantité de carbure mis en œuvre.

D'autres essais pratiqués avec le cyclohexène m'ont donné des résultats analogues. De ces chiffres il découle que la meilleure proportion à adopter est d'environ 0,35 molécule de SeO_2 pour une de carbure. Lorsque l'on dépasse ce chiffre le rendement n'est pas sensiblement amélioré et l'on risque d'obtenir des produits d'oxydation plus poussée.

Quant à la quantité d'acide et d'anhydride acétique à employer elle est un peu indifférente, à ceci près qu'il faut prendre une quantité d'acide suffisante pour éthérifier tout l'alcool formé.

Remarque. — L'acide et l'anhydride acétique sont oxydés par l'anhydride sélénieux mais à des températures beaucoup plus élevées que celles qui sont nécessaires pour l'attaque des carbures éthyléniques. Il n'y a donc pas à craindre en employant ces solvants, d'obtenir, comme impuretés, leurs produits d'oxydation.

Conduite de l'opération. — Elle contribue elle aussi à éviter la formation de cétone ou d'aldéhyde, pour cela :

1° l'anhydride sélénieux préalablement pulvérisé est introduit peu à peu dans le mélange carbure, acide et anhydride acétiques, de façon qu'il y ait toujours un excès de carbure ;

2° on pratique une agitation énergique et continue pour éviter que le réactif difficilement soluble en milieu acétique ne se rassemble à la partie inférieure du ballon. L'agitation est évidemment d'autant plus efficace que l'anhydride sélénieux est plus finement divisé.

Deux cas peuvent alors se présenter :

a) Dès l'introduction du réactif le milieu s'échauffe fortement, il convient alors de le refroidir mais modérément, car une réfrigération trop forte arrête toute action. L'anhydride sélénieux disparaît peu à peu sans qu'il y ait précipitation correspondante de sélénium, le liquide devient jaune, orangé, puis brun de plus en plus foncé.

b) A froid il ne se produit rien, on chauffe alors doucement et progressivement au bain-marie, l'anhydride sélénieux disparaît peu à peu comme dans le premier cas.

Lorsque la totalité du réactif s'est combinée ou qu'il n'en reste qu'une faible partie qui ne semble pas devoir disparaître, on chauffe progressivement jusqu'au reflux que l'on maintient une dizaine d'heures au minimum.

On laisse refroidir, décante le sélénium et élimine par

l'eau l'acide et l'anhydride acétiques en excès. Le produit brut obtenu, généralement très coloré, est entraîné à la vapeur d'eau, le résidu est ensuite pyrolysé soit à la pression atmosphérique, soit sous vide. Les produits de cette pyrolyse souvent différents des produits entraînés à la vapeur d'eau doivent être traités à part.

Essais de quelques techniques différentes. — En vue d'obtenir des produits d'oxydation différents, j'ai essayé d'opérer en milieu basique. Pour cela j'ai utilisé la pyridine pure qui, à l'inverse des pyridines substituées, n'est pas attaquée par l'anhydride sélénieux. Les résultats ont été très mauvais, en ce sens que les rendements ont été considérablement diminués sans que la nature des produits d'oxydation fût changée. J'ai tenté également d'utiliser l'anhydride sélénieux comme transporteur d'oxygène en présence d'eau oxygénée. Les produits obtenus ont été dans tous les cas ceux que donne l'action de l'eau oxygénée sur les carbures éthylniques, à savoir des glycols saturés, leurs produits de déshydratation et des acides de coupure. L'anhydride sélénieux joue donc dans ce cas un rôle catalytique analogue à celui de l'acide osmique.

Préparation de l'anhydride sélénieux et récupération du sélénium. — Je passerai rapidement sur la préparation de l'anhydride sélénieux qui est extrêmement simple. On peut utiliser la dissolution dans l'acide nitrique soit ce qui est plus commode sa combustion dans un courant d'oxygène chargé de vapeurs nitreuses. C'est ce dernier procédé que j'ai toujours employé. L'appareillage qui m'a donné toute satisfaction répond au schéma suivant :

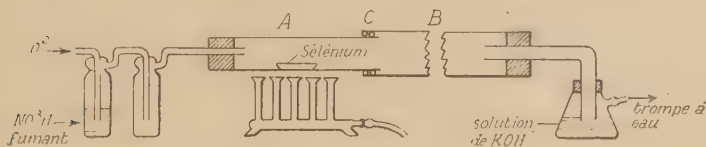


Fig. 1.

A, tube en pyrex. B, tube en aluminium de 1 m. de long.

Nota : le raccord C n'a pas besoin d'être étanche, il peut être constitué par un simple cordon d'amiante. La trompe à eau ne sert qu'à créer une légère dépression obligeant le gaz de l'appareil à barboter dans la solution de potasse.

Le sélénium précipité lors d'une oxydation est généralement imprégné de matières organiques et d'eau, il convient avant de le transformer en anhydride sélénieux de le chauffer à l'air jusqu'à fusion et de le maintenir fondu un certain temps.

Pour plus de détails sur la préparation de l'anhydride sélénieux et la récupération du sélénium voir Allard, *Thèse Bordeaux* (1933), 88 et Dupin, *Thèse de pharmacie Paris* (1937), 19.

Précautions à prendre dans la manipulation de l'anhydride sélénieux. — Il faut éviter avec soin de respirer des poussières d'oxyde sélénieux ; il convient donc de se couvrir le nez et la bouche d'un linge lors du broyage et du tamisage de ce corps. L'introduction d'anhydride sélénieux sous les ongles cause des brûlures particulièrement désagréables. La douleur n'apparaît que plusieurs heures après et dure environ 24 heures. Enfin pendant le cracking des goullons et résidus contenant du sélénium il est bon de ventiler fortement, d'abord à cause de l'odeur nauséabonde qui se dégage le plus souvent et ensuite pour éviter une intoxication qui peut être assez sévère.

RÉFÉRENCES CHAPITRE PREMIER

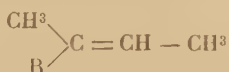
1. E. URION. — *C. R. Acad. Sc.*, **199** (1934), 363.
 2. A. GUILLEMONAT. — *C. R. Acad. Sc.*, **200** (1935), 1416.
 3. E. DANE. — *Liebigs Ann.*, **482** (1930), 285.
 4. J. ALLARD. — *Thèse Bordeaux* (1933), 102.
-

CHAPITRE II

OXYDATION DES CARBURES DONT UN AU MOINS DES CARBONES DOUBLEMENT LIÉ EST COMPLÈTEMENT SUBSTITUÉ

PREMIÈRE PARTIE. — Carbures aliphatiques.

Avant que j'entreprenne ce travail il n'existait pour ainsi dire aucun exemple d'oxydation de carbures éthyléniques aliphatiques par l'anhydride sélénieux. Riley (1) avait juste indiqué l'oxydation de l'éthylène en glyoxal, celle du propylène en méthylglyoxal et celle du triméthyléthylène en produits complexes non identifiés. Depuis à ma connaissance un seul exemple a été publié celui du myrcène, par Delaby et Dupin (2). Afin de faire une étude systématique de la question j'ai oxydé les carbures de la forme :

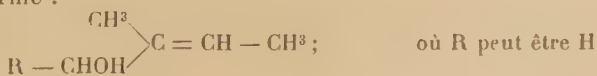


où R a été successivement : — CH³, — CH² —, — $\overset{|}{\text{CH}}$ —,

— $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} —$; j'ai constaté :

1^o que l'on retrouve toujours une quantité importante de carbure identique au carbure initial :

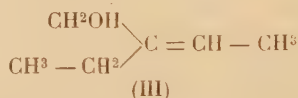
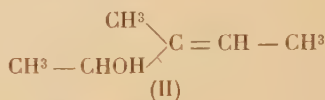
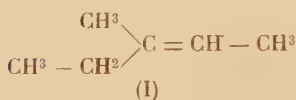
2^o que l'oxydation porte sur un carbone situé en α du carbone éthylénique le plus substitué et donne ainsi un alcool de la forme :



3° que les radicaux se classent par rang de facilité d'oxydation décroissante en :



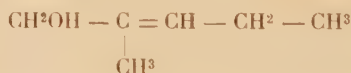
4° que les facilités d'oxydation sont tellement différentes qu'il ne se forme pour ainsi dire qu'un seul des alcools possibles si les radicaux en α du carbone éthylénique le plus substitué sont différents. C'est ainsi que l'oxydation du carbure (I) conduit avec un rendement de 34 o/o à l'alcool (II) et donne seulement 1 o/o de l'alcool (III).



La grande facilité d'oxydation du radical CH_2 m'ayant fait penser que dans un carbure de la forme :



l'oxydation porterait peut-être en α du carbone éthylénique le moins substitué, j'ai étudié l'oxydation de ce carbure. Le produit obtenu a été l'alcool :



montrant ainsi une fois de plus que l'oxydation porte sur le carbone situé en α du carbone éthylénique le plus substitué.

Je ne pense pas que l'on puisse dire que l'oxydation est impossible en α du carbone éthylénique secondaire puisque, comme on le verra plus loin, les carbures de la forme :

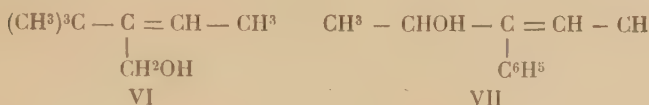


donnent des produits d'oxydation, il y a seulement plus grande facilité d'oxydation d'un côté que de l'autre.

J'ai ensuite étudié l'oxydation des carbures IV et V, dans

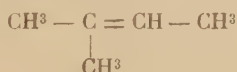


l'intention de voir s'il y avait quelque empêchement stérique ; le carbure IV a donné l'alcool VI montrant ainsi que même la présence d'un substituant encombrant n'empêche pas l'attaque en α du carbone éthylnique le plus substitué. Le carbure V a fourni l'alcool VII avec un rendement de 40 o/o.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthyl-2 butène-2. — C_5H_{10}



Préparation du carbure. — Ce carbure a été obtenu par déshydratation par une solution d'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool amylique tertiaire. Malgré des rectifications soignées il contenait toujours un peu de méthyl-2 butène-1. Les constantes trouvées sont :

Eb = 37°-38° ; $d_4^{20} = 0,663$; $n_D^{20} = 1,386$; R. M. : 24,80 ; Th : 24,82.

Spectre Raman : C = C 1642 f et 1679 TF (la raie 1642 appartient au méthyl-2 butène-1).

Oxydation. — Une opération portant sur 140 g. de carbure, 80 g. d'anhydride sélénieux, 150 cm³ d'anhydride acétique, 100 cm³ d'acide acétique a été conduite de la façon

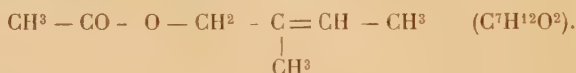
suivante : l'anhydride sélénieux est ajouté à froid peu à peu en agitant constamment le mélange carbure acide et anhydride acétique. On chauffe ensuite à reflux pendant quelques heures, distille le carbure inattaqué, chauffe de nouveau à reflux une dizaine d'heures ; après traitement par l'eau et entraînement à la vapeur d'eau on obtient :

Carbure inattaqué : 42 g. soit 30 o/o.

Produit entraîné à la vapeur d'eau : 50 g.

Pyrolyse des goudrons : 20 g.

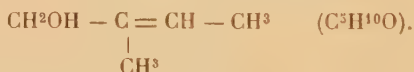
La distillation des produits entraînés à la vapeur d'eau donne, outre un peu d'acide acétique, 40 g. soit 15 o/o de l'acétate du méthyl-2 butène-2 *ol*-1 :



Eb = 148°-150° ; $n_D^{24} = 1,4273$; $d_4^{24} = 0,911$; R. M. : 36,14 ; Th. : 35,73.

Spectre Raman (1) ($n^\circ 1$) : C = C 1679 ; C = O 1739.

Par saponification à la baryte on obtient le méthyl-2 butène-2 *ol*-1 :



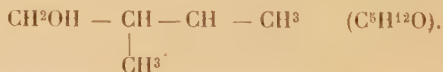
Eb = 136°-138° ; $n_D^{24} = 1,441$; $d_4^{24} = 0,863$; R. M. : 26,38 ; Th. : 26,348.

Spectre Raman ($n^\circ 2$) : C = C 1678.

Wiemann (3) indique pour cet alcool : Eb = 137°-139° ; $n_D^{24} = 1,439$; $d_4^{24} = 0,8794$.

La structure de l'alcool obtenu a été établie :

1° Par son hydrogénation en alcool isoamylique dédoublable :



(1) Pour les spectres Raman complets voir au chapitre V, au numéro correspondant. Par exemple, ici, voir chapitre V, spectre $n^\circ 1$.

Eb = 127°-128°; $d_4^{24} = 0,8227$; $n_D^{24} = 1,412$.

Spectre Raman :

394 bm	804 m	939 f	1 129 m	1 271 m
445 bm	829 m	979 m	1 138 m	1 286 m
517 ff	885 f	1 015 bm	1 168 m	1 354 bm
769 baF	905 m	1 050 bm	1 231 bm	1 457 bTF

Ce spectre est en bon accord avec celui publié par Kohlrausch (4).

2° Par son oxydation par l'acide chromique en aldéhyde tiglique :



Eb = 114°-118°; $n_D^{16} = 1,445$; $d_4^{16} = 0,892$; R. M. : 25,06; Th. : 24,90.

Semicarbazone : F = 225°.

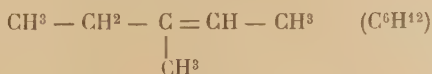
Spectre Raman : C = C 1 649; C = O 1 689.

L'abaissement des fréquences C = C et C = O confirme bien la conjugaison des doubles liaisons, d'autre part le spectre est en tout point identique à celui publié par Mlle Grédy (5).

Les produits de pyrolyse des goudrons donnent à la distillation : 8 g. (Eb = 37°-38°) que le spectre Raman montre composés d'un mélange de carbure initial et d'isoprène.

8 g. Eb = 149°-150°, c'est encore l'acétate du méthyl-2 butène-2 *ol*-1. En définitive le rendement en acétate du méthyl-2 butène-2 *ol*-1 est de 48 g., soit 18 o/o avec 30 o/o de carbure récupéré.

Méthyl-3 pentène-2.



Le carbure a été obtenu par déshydratation par une solution d'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool produit de conden-

sation de la méthyléthyl cétone avec le bromure d'éthylmagnésium. Les constantes du carbure sont :

$Eb/755 = 68^{\circ}$; $n_D^{24} = 1,4030$; $d_4^{24} = 0,6996$. R. M. : $29,341$; Th. = $29,341$.

Spectre Raman : $C = C$: $1\,675\text{ cm}^{-1}$.

La fréquence de la double liaison montre que le carbure est exempt de son isomère possible l'éthyl-2 butène-1.

Oxydation. — Une opération portant sur 840 g. (10 molécules g.) a été conduite de la façon suivante : l'anhydride sélénieux (385 g.) préalablement pulvérisé et passé au tamis 60 est ajouté progressivement au mélange carbure, anhydride acétique (500 cm³) et acide acétique (300 cm³) agité énergiquement. Lorsque tout le réactif est ajouté on chauffe au bain-marie jusqu'à 70° en ne faisant monter la température que lentement. On chauffe ensuite 3 heures à reflux, distille le carbure inattaqué, chauffe encore quelques heures à reflux. Après refroidissement et décantation du sélénium on traite par l'eau. On obtient ainsi :

I. Carbure inattaqué : 305 g.

II. Sélénium précipité : 183 g.

III. Insoluble dans l'eau : 900 g.

Un spectre Raman du carbure inattaqué le montre identique au carbure de départ. La portion insoluble dans l'eau fournit :

a) par entraînement à la vapeur d'eau : 542 g. d'un liquide jaune;

b) par pyrolyse des résidus : 68 g.

Etude de la partie a). — La distillation sous 19 mm. avec une bonne colonne donne :

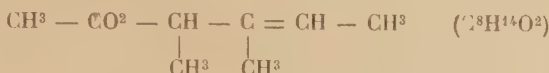
1^o une fraction principale : 455 g. Eb : 57° - 59° ;

2^o une portion intermédiaire : 6 g. Eb : 60° - 62° ;

3^o une portion de queue : 12 g. Eb : 65° - 67° ;

4^o goudrons et sélénium précipité : 25 g.

La portion principale a été reconnue être l'acétate du méthyl-3 pentène-3 *ol*-2 :



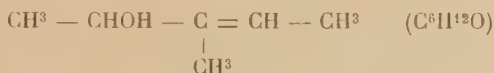
$$n_{\text{D}}^{22} = 1,4280 ; d_4^{22} = 0,898. \text{ R. M. : } 40,08 ; \text{ Th. } = 40,33.$$

Une autre opération avait donné :

$$n_{\text{D}}^{21} = 1,4318 ; d_4^{21} = 0,901(9). \text{ R. M. : } 40,81.$$

Spectre Raman (n° 3) : C = C : 1 675 ; C = O : 1 737.

Par saponification à la potasse alcoolique on obtient le méthyl-3 pentène-3 *ol*-2 :



$$\text{Eb/18 mm.} = 54^{\circ} 56^0 ; \text{Eb/760 mm.} = 139^{\circ} 140^0 ; d_4^{21} = 0,861 ; n_{\text{D}}^{21} = 1,4400. \text{ R. M. : } 30,57 ; \text{ Th. } = 30,86.$$

Spectre Raman (n° 4) : C = C : 1 673.

Abelmann (6) donne pour cet alcool :

$$\text{Eb/760 mm.} = 139^{\circ} ; d_4^{17,5} = 0,86704 ; n_{\text{D}}^{17,5} = 1,4428.$$

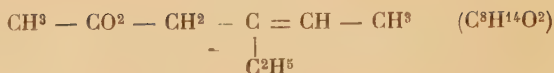
J'ai repris la préparation indiquée par Abelmann : condensation du méthyl-2 butène-2 *al*-1 avec le bromure de méthyl magnésium, j'ai ainsi obtenu un alcool dont les constantes sont :

$$\text{Eb} = 139^{\circ} 141^0 ; d_4^{19} = 0,869 ; n_{\text{D}}^{19} = 1,4430. \text{ R. M. : } 30,51.$$

Spectre Raman : C = C : 1 673.

Le spectre Raman de cet alcool et de celui obtenu par oxydation du méthyl-3 pentène-3 sont identiques. L'oxydation a donc porté en α du carbone éthylénique le plus substitué et sur le groupement CH^2 .

La fraction bouillant entre 65° 67° a été reconnue être l'acétate de l'éthyl-2 butène-2 *ol*-1 :



ses constantes sont :

$$d_4^{17} = 0,908 ; n_D^{17} = 1,4330. \text{ R. M. : } 40,51 ; \text{ Th. } = 40,33.$$

Spectre Raman (n° 6) : C = C : 1 672 ; C = O : 1 747.

Une saponification à la potasse alcoolique donne l'alcool :



$$\text{Eb/760 mm.} = 149^0\text{-}150^0 ; \text{Eb/15} = 61^0 ; d_4^{18} = 0,860 ; n_D^{18} = 1,4443. \text{ R. M. : } 30,90 ; \text{ Th. } = 30,86.$$

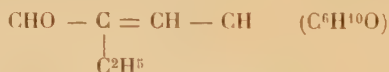
Spectre Raman (n° 7) : C = C : 1 671.

L'oxydation chromique de cet alcool n'a fourni que quelques gouttes, d'un liquide colorant le réactif de Schiff en violet.

Semicarbazone. F. = 198°.

Paranitrophénylhydrazone. F. = 154°-155°.

Bruno Zaar (7) indique respectivement pour la semicarbazone et la paranitrophénylhydrazone de l'aldéhyde :



194°-195° et 154°-155°.

Le groupement CH³ en α du carbone éthylénique le plus substitué a donc aussi été oxydé, mais en proportion beaucoup moindre que le groupement CH². Le rendement en acétate d'alcool secondaire est en effet de 34 o/o, il n'est que de 1 o/o pour l'acétate d'alcool primaire.

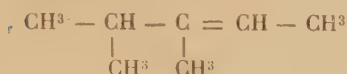
Etude de la portion b). — Cette portion a donné à la distillation :

10 g. de carbure identique au carbure initial ;

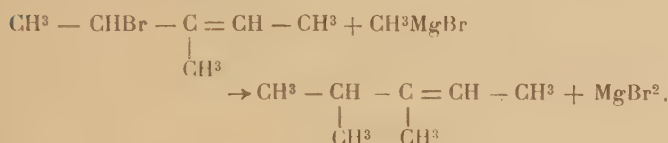
35 g. d'acétate du méthyl-3 pentène-3 *ol*-2 ;

et des goudrons contenant beaucoup de sélénium.

Diméthyl-2-3 pentène-3 (C^7H^{14})



Préparation du carbure. — Ce carbure n'est pas décrit dans la littérature. Son obtention à l'état pur a présenté quelques difficultés. Après plusieurs tentatives infructueuses je me suis adressé à la méthode suivante : oxydation par l'anhydride sélénieux du méthyl-3 pentène-3 en méthyl-3 pentène-3 *ol*-2, bromuration de cet alcool par le tribromure de phosphore, action du bromure ainsi obtenu sur le bromure de méthyl magnésium,



Il n'y a pas à craindre de transposition du brome, puisqu'une telle transposition redonnerait le corps initial.

Les constantes trouvées pour le méthyl-3 pentène-3 bromo-2 sont :

$$\text{Eb}_{32 \text{ mm.}} = 62^{\circ} - 64^{\circ}; d_4^{23} = 1,198; n_D^{23} = 1,4810.$$

Analyse. — Br o/o : 48,8 ; Th. : 49,08.

Spectre Raman (n° 5) : $C = C$: 1 661.

L'abaissement de la fréquence Raman éthylénique est de 14, ce qui est conforme à ce qu'indique la littérature (8) pour un bromure α éthylénique.

Le diméthyl-2-3 pentène-3 a les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{760 \text{ mm.}} = 91^{\circ}; d_4^{21} = 0,720(6); n_D^{21} = 1,4135. \text{ R. M. : } 34,02; \text{ Th. : } 34,06.$$

Analyse. — C o/o : 86 ; H, 14,5 ; Th. : 85,71 et 14,28.

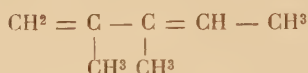
Spectre Raman (n° 8) : $C = C$: 1 666.

Oxydation. — Une opération portant sur 27 g. de carbure a donné :

$$\text{Eb} = 90^{\circ}\text{--}93^{\circ} : 6 \text{ g.}$$

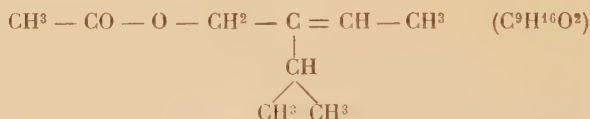
$$\text{Eb}_{28 \text{ mm.}} = 75^{\circ}\text{--}77^{\circ} : 10 \text{ g.}$$

La première fraction est constituée pour la plus grande partie par du carbure inattaqué, l'existence d'une raie Raman à $1\,640 \text{ cm.}^{-1}$ semble cependant indiquer la présence d'un carbure diénique, probablement le diméthyl-2-3 penta-diène-1-3 :



Il n'a pas été possible de pousser plus loin l'étude de ce constituant car il existe en si faible quantité dans le mélange que je n'ai pu en obtenir de dérivé maléique.

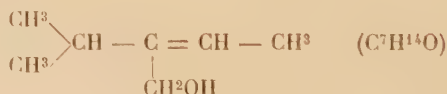
La seconde fraction est constituée par l'acétate de l'isopropyl-2 butène-2 *ol*-1 :



$$d_4^{26} = 0,899(6) ; n_D^{26} = 1,4310. \text{ R. M. : } 44,94 ; \text{ Th. } = 44,94.$$

$$\text{Spectre Raman (n}^\circ 9) : \text{C} = \text{C} : 1\,670 ; \text{C} = \text{O} : 1\,737.$$

Une saponification à la potasse alcoolique donne l'isopropyl-2 butène-2 *ol*-1 :



$$\text{Eb}_{24 \text{ mm.}} = 65^{\circ}\text{--}67^{\circ} ; d_4^{22} = 0,865 ; n_D^{22} = 1,449. \text{ R. M. : } 35,42 ; \text{ Th. } = 35,55.$$

$$\text{Spectre Raman (n}^\circ 10) : \text{C} = \text{C} : 1\,669.$$

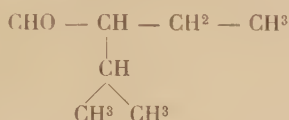
Une hydrogénation au platine d'Adams donne l'alcool saturé correspondant :

$$\text{Eb}_{28 \text{ mm.}} = 70^{\circ}\text{--}72^{\circ} ; n_D^{20} = 1,430 ; d_4^{20} = 0,832. \text{ R. M. : } 35,80 ; \text{ Th. } = 36,0.$$

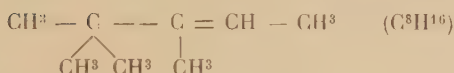
Une oxydation chromique portant sur un gramme donne un aldéhyde, colorant le réactif de Schiff en violet et donnant une semicarbazone fondant à 125°.

Analyse. — C 60,0 : 55,8 ; H, 10,2 ; N, 24,0. Th. = 56,14, 9,94, 24,56.

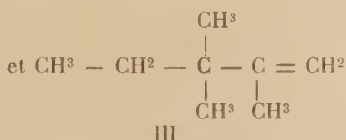
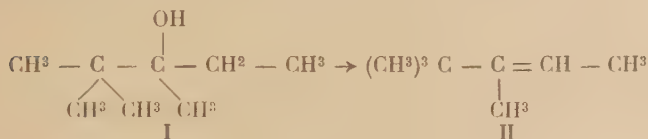
A. Guitteras (9) indique 127° pour le point de fusion de la semicarbazone de l'isopropyl-2 butanal-1.



Triméthyl-2-2-3 pentène-3.



Préparation du carbure. — L'obtention de ce carbure ne va pas sans difficulté, car ainsi que l'ont montré Laughlin et Whitmore (10) la déshydratation du méthyl éthyl, tert. butyl carbinol (I), donne le mélange des carbures II et III dont les points d'ébullition sont respectivement 108 et 112°.



La spectrographie Raman confirme ce résultat ; le produit brut de déshydratation de l'alcool I, que ce soit par l'acide oxalique ou l'acide phosphorique, présente deux raies éthyléniques l'une à 1660 cm⁻¹ et l'autre à 1638 cm⁻¹. Après

plusieurs tours de distillation j'ai pu obtenir un carbure ne présentant plus, à côté d'une raie forte à 1 660, qu'une raie faible à 1 638 cm^{-1} , ses constantes physiques étaient :

$E_b = 110^\circ$; $d_4^{19} = 0,740(0)$; $n_D^{19} = 1,4220$. R. M. : 38,54; Th. = 38,68.

Laughlin et Whitmore indiquent : $E_b = 111^\circ 9$; $d_4^{20} = 0,7395$; $n_D^{20} = 1,4232$.

Analyse. — C o/o : 85,4; H, 14,6. Th. = 85,71 et 14,28.

Spectre Raman n° 16.

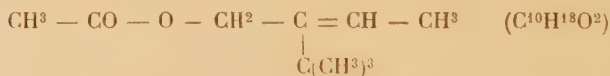
Oxydation. — Elle a porté sur 30 g. de carbure traités par 10 g. d'anhydride sélénieux. Après les traitements habituels on obtient :

9 g. de carbure inattaqué, soit 30 o/o;

12 g. $E_{b22\text{ mm.}} = 82^\circ$;

8 g. de goudrons et 2 g. de portion intermédiaire.

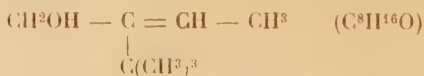
La fraction à point d'ébullition 82° sous 22 mm. est l'acétate du Ter. butyl-2 butène-2 ol-1 :



Ses constantes sont : $d_4^{17} = 0,908$; $n_D^{17} = 1,4414$. R. M. 49,53; Th. = 49,57.

Spectre Raman (n° 18) : $\text{C} = \text{C}$: 1 658; $\text{C} = \text{O}$: 1 740.

Par saponification on obtient l'alcool correspondant :



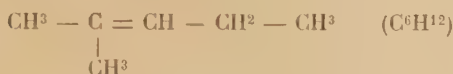
$E_{b22\text{ mm.}} = 82^\circ$; $n_D^{23} = 1,4537$; $d_4^{23} = 0,867$. R. M. : 39,8; Th. = 40,2.

Spectre Raman (n° 17) : $\text{C} = \text{C}$: 1 655.

La structure de cet alcool résulte du fait que par coupure à l'ozone il donne en abondance de l'acétaldéhyde caractérisé par son odeur, son action sur le réactif de Schiff, sa semicar-

bazone F : 162°, sa paranitrophénylhydrazone F : 122°. Il n'y a donc pas empêchement stérique dans l'oxydation par l'anhydride sélénieux.

Méthyl-2 pentène-2.



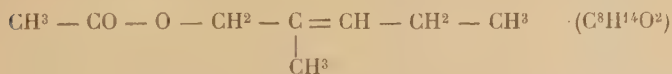
Préparation du carbure. — Elle a été faite par déshydratation à l'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool obtenu par condensation de l'acétone avec le bromure de propylmagnésium. Les constantes du carbure sont :

Eb₇₆₀ mm. = 65° 67°; $d_4^{21} = 0,693$; $n_D^{21} = 1,3994$. R. M. : 29,43; Th. = 29,44.

Spectre Raman : C = C : 1 674.

Le spectre Raman montre que ce carbure est exempt de son isomère possible, le méthyl-2 pentène-1.

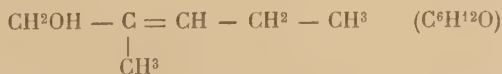
Oxydation. — Conduite suivant la technique habituelle elle fournit avec un rendement de 25 o o l'acétate du méthyl-2 pentène-2 ol-1 :



Eb₁₂ mm. = 61°-63°; $n_D^{22} = 1,4318$; $d_4^{22} = 0,905(7)$. R. M. : 40,67; Th. = 40,33.

Spectre Raman (n° 11) : C = C : 1 675; C = O : 1 743.

Une saponification à la baryte fournit le méthyl-2 pentène-2 ol-1.



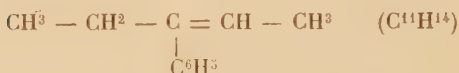
Eb₁₄ mm. = 61°-63°; $n_D^{23} = 1,446$; $d_4^{23} = 0,857$. R. M. : 31,11; Th. = 30,86.

Spectre Raman (n° 12) : C = C : 1 674.

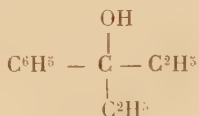
La structure de cet alcool a été établie par comparaison avec l'alcool obtenu par Wiemann (11) par réduction de la méthyl éthyl acroléine, les spectres Raman des deux produits sont identiques, Wiemann donne comme constantes :

$$\text{Eb}_{12 \text{ mm.}} = 62^{\circ}\text{--}63^{\circ}; n_{\text{D}}^{24} = 1,444; d_4^{24} = 0,8501.$$

Phényl-3 pentène-3.



Le carbure a été obtenu par déshydratation de l'alcool :

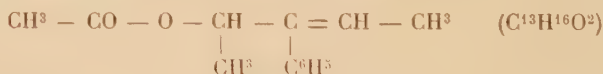


produit de condensation du benzoate d'éthyl avec le bromure d'éthyl magnésium. Les constantes du carbure sont :

$$\text{Eb}_{17 \text{ mm.}} = 87^{\circ}\text{--}89^{\circ}; d_4^{21} = 0,908; n_{\text{D}}^{21} = 1,5300. \text{ R. M. : } 49,65; \text{ Th. = } 48,93.$$

Spectre Raman (n° 13) : $\text{C} = \text{C}$: 1 600 et 1 646.

Oxydation. — Conduite suivant la technique habituelle elle a fourni avec un rendement de 40 0 0 par rapport au carbure mis en œuvre, l'acétate du phényl-3 pentène-3 *ol-2* :



$$\text{Eb}_{20 \text{ mm.}} = 127^{\circ}\text{--}130^{\circ}; d_4^{24} = 1,001; n_{\text{D}}^{24} = 1,509. \text{ R. M. : } 60,91; \text{ Th. = } 59,82.$$

Spectre Raman (n° 14) : $\text{C} = \text{C}$: 1 601 et 1 656; $\text{C} = \text{O}$: 1 738.

La saponification de cet acétate conduit au phényl-3 pentène-3 *ol-2* liquide très visqueux :

$$\text{Eb}_{18 \text{ mm.}} = 122^{\circ}. d_4^{18} = 0,999; n_{\text{D}}^{18} = 1,539. \text{ R. M. : } 50,78; \text{ Th. = } 50,45.$$

Spectre Raman (n° 15) : $C = C$: 1 600 et 1 656.

Le rendement élevé (40 0/0) en acétate montre bien qu'il n'y a pas d'empêchement stérique.

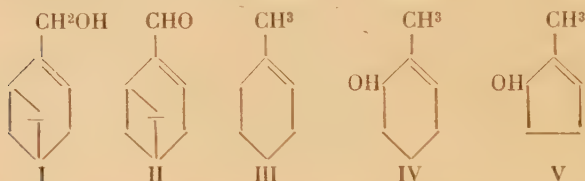
RÉFÉRENCES CHAPITRE II PREMIÈRE PARTIE

1. RILEY et FRIEND. *J. Chem. Soc.* (1932), 2342.
2. DELABY et DUPIN. *Bull. Soc. Ch.* [5] **5**, (1938), 931.
3. WIEMANN. *Thèse Paris* (1935), 34.
4. KOHLRAUSCH et KÖPPL. *Monatsh. f. Ch.*, **63**, vol. 3-5 (1933), 255.
5. Mlle GRÉDY. *Bull. Soc. Ch.* [5]. **2** (1935), 1029.
6. ABELMANN. *Ber. d. Deut. Ch. Ges.*, **43** (1910), 1579.
7. B. ZAAR. *Zent. Bl.* (1930), **4**, 197.
8. L. PIAUX. *Thèse Paris* (1935), 55.
9. A. GUITTERAS. *Hoppe Seyler's Phys. Chem.*, **214** (1933), 89-90.
10. K. LAUGHLIN et F. WHITMORE. *J. Am. Soc.*, **55**, 2607.
11. J. WIEMANN. *Thèse Paris* (1935), 36.

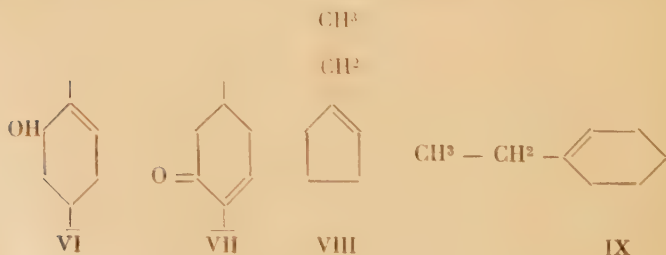
CHAPITRE II

DEUXIÈME PARTIE. — Carbures cycliques.

1° *Généralités.* — L'oxydation du pinène (1) en myrté-



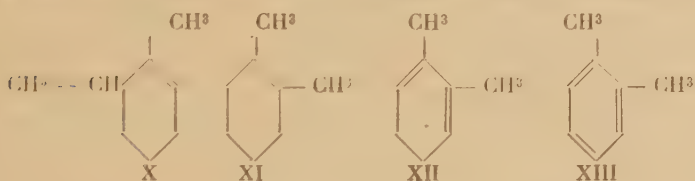
nol (I) et myrténal (II) est le premier exemple qui ait été donné de l'oxydation d'un carbure cyclique par l'anhydride sélénieux. Ici encore l'oxydation se place sur un carbone en α du carbone éthylénique le plus substitué. L'oxydation, par Urion (2) du Δ^1 méthyl-1 cyclohexène (III) en Δ^1 méthyl-1 cyclohexénol-6 (IV), celles du Δ^2 méthyl-1 cyclopentène (3) en méthyl-1 cyclopenténol-5 (V), du carvomenthène (4) en carvotanacetol (VI), du Δ^3 menthène (5) en Δ^3 menthénone-5 (VII), confirmaient cette règle et montraient de plus que le groupement CH^2 est plus facilement oxydé que le groupement CH^3 (III, V, VI) ou que le groupement CH (VII).



Pour préciser la position d'attaque dans les divers cas possibles il restait à voir :

1^o Si un groupement CH^2 sur le cycle s'oxydait de préférence au même groupement situé sur la chaîne latérale. J'ai donc étudié l'oxydation des Δ^1 éthyl-1 cyclopentène et cyclohexène (VIII et IX) ;

2^o le comportement du radical CH situé sur le cycle en α du carbone éthylénique le plus substitué ; j'ai été amené ainsi à étudier l'oxydation du Δ^1 diméthyl-1-6 cyclohexène (X)

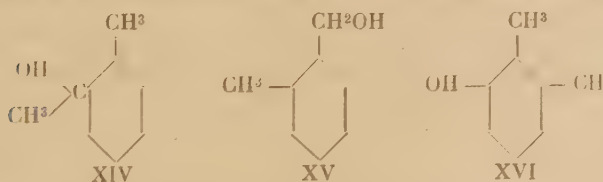


3 si l'ensemble des résultats obtenus s'appliquait aux carbures possédant une double liaison bisubstituée, d'où l'oxydation du Δ^1 diméthyl-1-2 cyclohexène (XI).

Les résultats obtenus sont les suivants :

Les carbures VIII et IX s'oxydent en α du carbone éthylénique le plus substitué et sur le cycle.

Le carbure X donne par action de l'anhydride sélénieux le Δ^1 diméthyl-2-3 cyclohexadiène (XII) et l'orthoxylène (XIII) ; l'obtention du premier de ces corps semble devoir s'expliquer par la formation première de l'alcool tertiaire XIV, qui par déshydratation donne le diène XII ; ce dernier en milieu oxydant perd facilement deux atomes d'hydrogène, donnant ainsi naissance à l'orthoxylène. La non obtention de l'alcool primaire XV, montre que là encore l'attaque se fait plus

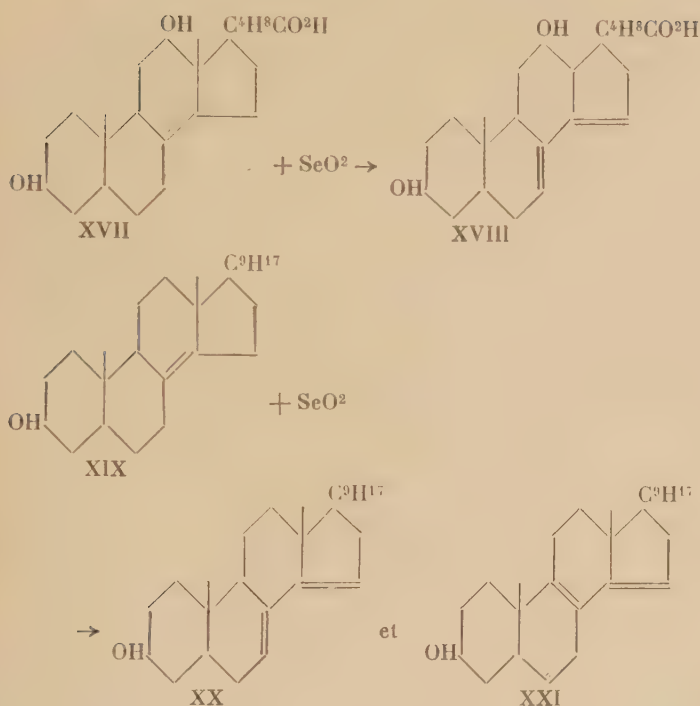


facilement sur le cycle que sur la chaîne latérale.

L'oxydation du carbure XI donne un résultat assez surprenant, on obtient en effet principalement le diène XII et un peu d'orthoxyène. Pour expliquer ce résultat on peut supposer la formation première de l'alcool secondaire XVI qu'une transposition du type allylpropénylique transforme en alcool tertiaire XIV, lequel par déshydratation donne le diène XII.

Je n'ai pas fait intervenir cette transposition allylpropénylique sans quelques raisons. Butenandt et Haussmann (5 bis) ont en effet obtenu une telle transposition au cours de l'oxydation du Δ^5 cholesténol par l'anhydride sélénieux, on verra de plus au chapitre suivant quelques autres exemples bien prouvés. On peut remarquer d'autre part que dans tous les cas précédemment cités, sauf pour le carbure X, une transposition du type allylpropénylique ne peut être mise en évidence puisqu'elle redonne le corps initial, cela explique qu'il n'en ait jamais été question jusque-là. Enfin le fait que l'on obtienne beaucoup plus de diène XII dans l'oxydation du carbure XI que dans celle du carbure X est encore une preuve indirecte de cette transposition. En effet, si le diène s'obtenait directement il se formerait en milieu très oxydant et il se transformerait presque intégralement en orthoxyène comme cela se produit dans l'oxydation du carbure X. Au contraire, si la production du diène est précédée d'une transposition, comme nous verrons plus loin que cette transposition a surtout lieu au moment de la destruction du composé sélénié intermédiaire, le diène se forme en l'absence de produit oxydant ce qui explique qu'on le retrouve inaltéré.

La généralité de l'action de l'anhydride sélénieux sur les corps comportant une double liaison cyclique bitertiaire est prouvée par l'obtention d'acide apocholadiénique (XVIII) à partir d'acide apocholique (XVII) (6), de deux ergostérols isomères à partir du déhydroergostérol (XIX) (7)



Conclusions. — De ces résultats on peut tirer les règles d'oxydation suivantes pour les carbures cycliques éthyléniques dont un au moins des carbones doublement lié est complètement substitué.

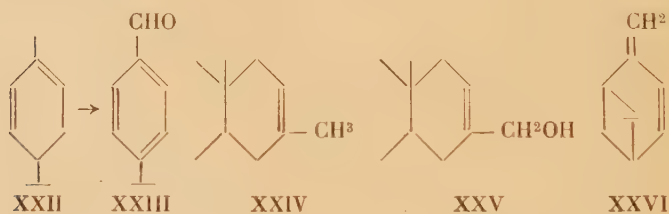
1° L'oxydation porte sur un groupement situé en α du carbone éthylénique le plus substitué et toujours sur le cycle, s'il y existe une possibilité d'oxydation;

2° L'oxydation d'un groupement CH conduit, par suite d'une déshydratation de l'alcool tertiaire formé primitivement, à un diène à doubles liaisons conjuguées;

3° L'oxydation d'un carbure possédant une double liaison cyclique bi-tertiaire conduit également à un diène à doubles liaisons conjuguées.

La première de ces règles demande quelques mots d'expli-

cations, l'oxydation du pinène en myrténol paraît en effet en contradiction avec elle. Cette contradiction n'est qu'apparente car, ainsi que je le montrerai plus loin, le mécanisme de l'oxydation par l'anhydride sélénieux comporte comme première phase un enlèvement d'hydrogène en α du carbone éthylénique le plus substitué. Or, on sait qu'un hydrogène en « tête de pont » est énergiquement fixé, on ne peut donc avoir enlèvement d'hydrogène et par suite oxydation que sur le groupement CH^3 extérieur au cycle. La formation d'un diène à côté de myrténol n'infirme en rien cette manière de voir puisque ce diène est très probablement du verbénène (XXVI).



On peut donc dire qu'il n'y a pas possibilité d'oxydation sur le cycle dans le cas du pinène. Il en est de même pour l' α phellandrène (XXII) qui possédant une double liaison en α du carbone le plus substitué, s'oxyde à l'extérieur du cycle en donnant l'aldéhyde cuminique (8) (XXIII); cet exemple est encore intéressant parce qu'il montre la transformation facile en présence de SeO^2 ou noyau cyclohexadiénique en noyau benzénique.

Le seul cas qui à ma connaissance ne rentre pas dans le cadre des règles énoncées plus haut est celui du cédrène, qui donne, suivant Treibs (9), du cédrénol par action de l'anhydride sélénieux. Les formules XXIV et XXV représentent les parties utiles de ces deux corps. Il paraît bien établi que le cédrénol est un alcool primaire et cette exception serait sérieuse si la formule du cédrène était bien établie, ce qui n'est pas.

RÉFÉRENCES CHAPITRE II, 2^e PARTIE, GÉNÉRALITÉS

1. G. DUPONT et W. ZACHAREWICZ. — *Bull. Soc. Chim* **2**, (1935), 533.
J. ALLARD. — *Thèse Bordeaux* (1933).
2. E. URION. — *C. R. Acad. Sc.*, **199** (1934), 363.
3. E. DANE, J. SCHMITT et RAUTENSTRAUCH. — *Liebigs Ann.*, **532** (1937), 29.
4. J. ALLARD. — *Thèse Bordeaux* (1933); J. TABUTEAU. — *C. R. Acad. Sc.*, **200** (1935), 244.
5. E. BORGWARDT et SCHVENK. — *J. Am. Soc.*, **56** (1934), 1185.
- 5 bis. A. BUTENANDT et E. HAUSSMANN. — *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, **70** (1937), 1154.
6. CALLOW et ROSENHEIM. — *J. Chem. Soc.* (1933), 387.
7. CALLOW. — *J. Chem. Soc.* (1936), 462.
8. Voir 5.
9. TREIBS (W.). — *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, **70** (1937), 2060.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ethyl-1 cyclohexène.

Le carbure a été obtenu par déshydratation à l'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool tertiaire produit de condensation de la cyclohexanone avec le bromure d'éthylmagnésium.

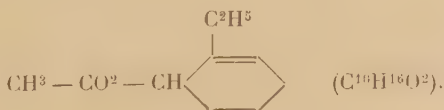
Constantes du carbure : Eb. : 134°.

Spectre Raman : C = C 1 671.

Oxydation. — Conduite suivant la technique habituelle elle fournit pour 86 g. de carbure :

1° 34 g. de carbure inattaqué. L'identité avec le carbure initial est confirmée par le spectre Raman ;

2° 30 g. d'un liquide qui a été reconnu être l'acétate du Δ¹ éthyl-1 cyclohexénol-6 :



Eb/15 mm. = 89° - 90° ; $d_4^{22} = 0,970$; $n_D^{22} = 1,4647$; R. M. : 47,85; Th. : 47,36.

Spectre Raman (n° 19) : C=C 1 672; C=O 1 737.

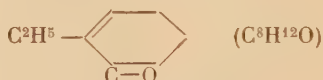
Par saponification à la baryte on obtient le Δ^1 éthyl-1 cyclohexénol-6 :



Eb/12 mm. = 82° - 83° ; $d_4^{21} = 0,9536$; $n_D^{21} = 1,4835$; R. M. : 37,80; Th. : 38,00.

Spectre Raman (n° 20) : C=C 1 667.

Par oxydation chromique de cet alcool on obtient la Δ^1 éthyl-1 cyclohexénone-6 :

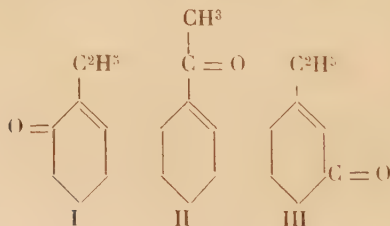


Eb/15 mm. = 78° - 80° ; $d_4^{24} = 0,952$; $n_D^{24} = 1,480$; R. M. : 36,98; Th. : 36,388.

Spectre Raman (n° 21) : C=C 1 636; C=O 1 670.

Analyse. — C o/o : 77,2; H, 9,8; Th. : 77,42 et 9,67.

L'abaissement des fréquences Raman et l'exaltation de la réfraction moléculaire prouvant la conjugaison des doubles liaisons C=C et C=O trois structures étaient à envisager :



Les semicarbazones de ces trois cétones sont décrites dans la littérature comme fondant respectivement à : 175° , 240° , 220° - 221° (1), (2), (3). J'ai obtenu effectivement une semi-

carbazone fondant à 175° après une seule recristallisation dans l'alcool.

Ethyl-1 cyclopentène.



Le carbure a été préparé par déshydratation à l'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool tertiaire produit de condensation de la cyclopentanone avec le bromure d'éthylmagnésium. Les constantes du carbure sont :

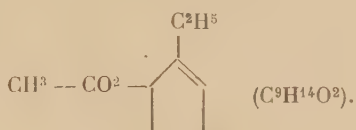
Eb = 105° - 106° ; $d_4^{20} = 0,795$ (8); $n_D^{20} = 1,4450$; R. M. : 32,108; Th. : 31,86.

Spectre Raman : $\text{C} = \text{C}$ 1 654.

Oxydation. — Elle a fourni pour 173 g. de carbure :

1 $^{\circ}$ 55 g. de carbure inattaqué (identité avec le carbure initial confirmée par le spectre Raman);

2 $^{\circ}$ 53 g., soit un rendement de 40 o/o, d'un liquide qui a été identifié avec l'acétate du Δ^1 éthyl-1 cyclopenténol-5.



Eb/20 mm. = 75° - 77° ; $d_4^{19} = 0,9595$; $n_D^{19} = 1,4670$; R. M. : 44,53; Th. : 42,75.

Spectre Raman (n° 22) : $\text{C} = \text{C}$ 1 654; $\text{C} = \text{O}$ 1 733.

Une saponification à la baryte conduit au Δ^1 éthyl-1 cyclopenténol-5 :



Eb/20 mm. = 74° - 75° ; $d_4^{19} = 0,950$ (8); $n_D^{19} = 1,4779$; R. M. : 33,36; Th. : 33,38.

Spectre Raman : $\text{C} = \text{C}$ 1 652.

L'oxydation chromique de cet alcool donne la Δ^1 éthyl-1 cyclopenténone-5 :



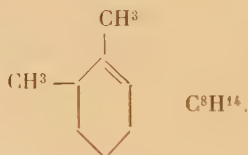
Eb/27 mm. = 78°; $d_4^{20} = 0,964$; $n_D^{20} = 1,471$; R. M. : 31,93; Th. : 31,87.

Spectre Raman : C = C 1619; C = O 1687.

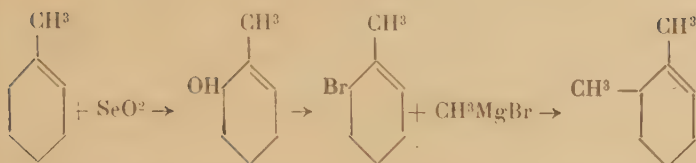
Semicarbazone : F. = 190.

La conjugaison des liaisons C = C et C = O est bien confirmée par l'abaissement des fréquences Raman.

Δ^1 Diméthyl-1-6 cyclohexène.



Préparation du carbure. — L'étude de l'oxydation de ce carbure était indispensable pour déterminer si un groupement CH sur le cycle s'oxyderait de préférence au groupement CH^3 sur la chaîne latérale, contrairement à ce qui a lieu pour le pinène. Malheureusement la préparation de ce carbure à l'état pur paraissait assez délicate, la déshydratation des diméthylcyclohexanols conduisant toujours à un mélange de diméthylcyclohexènes dans lequel le carbure cherché est en faible proportion. J'ai pu néanmoins résoudre le problème de cette préparation de la manière suivante : le Δ^1 méthyl-1 cyclohexène oxydé par l'anhydride sélénieux donne le Δ^1 méthyl-1 cyclohexénol-6 qui transformé en bromure de Δ^1 méthyl-1 cyclohexényl-6 conduit par action sur le bromure de méthyl-magnésium au carbure cherché :



L'oxydation du Δ^1 méthyl-1 cyclohexène avait été décrite par Urien (*loc. cit.*), je l'ai reprise en opérant sur 768 g. de carbure et 300 g. d'anhydride sélénieux. J'ai ainsi obtenu :

1° Par entraînement à la vapeur d'eau :

262 g. de carbure inattaqué;

400 g. d'acétate de méthyl cyclohexényle. $E_{b_{20\text{ mm.}}} = 90^\circ$.

2° Par pyrolyse des résidus :

45 g. d' α méthylcyclohexénone. Semicarbazone : $F. = 192^\circ$;

20 g. d'acétate d' α cyclohexényle;

soit au total un rendement de 35 o/o en acétate.

Cet acétate, saponifié à la potasse alcoolique, donne l'alcool correspondant qui traité par le tribromure de phosphore donne le Δ^1 méthyl-1 bromo-6 cyclohexène :



$E_{b_{26\text{ mm.}}} = 78^\circ\text{-}79^\circ$; $d_4^{19} = 1,301$; $n_D^{19} = 1,5200$.

Spectre Raman (n° 23) : $\text{C}=\text{C}$ 1661.

Par action de ce bromure sur le bromure de méthylmagnésium on obtient avec un rendement de 81 o/o le carbure cherché :

$E_{b/768} = 130^\circ\text{-}131^\circ$; $d_4^{20} = 0,820(3)$; $n_D^{20} = 1,4559$ R. M. : 36,45; Th. : 36,47.

Spectre Raman (n° 24) : $\text{C}=\text{C}$ 1668.

Remarque. — Aucune transposition du bromure n'est à craindre puisque cette transposition redonnerait le bromure initial, le carbure a donc bien la constitution indiquée.

Oxydation. — Elle a porté sur 88 g. de carbure, 30 g. d'anhydride sélénieux passés au tamis 60 ont été employés.

Au début de l'opération le réactif se dissout en colorant en jaune le liquide, puis le sélénium précipite à froid. Après quelques heures d'ébullition on décante le sélénium (25 g.), traite par l'eau et l'on obtient 90 g. d'un liquide peu coloré qui pour cette raison ont été soumis directement à la distillation sans faire au préalable un entraînement à la vapeur d'eau. Cette distillation donne :

75 g. d'un carbure bouillant entre 125° et 131° ;
10 g. de goudrons.

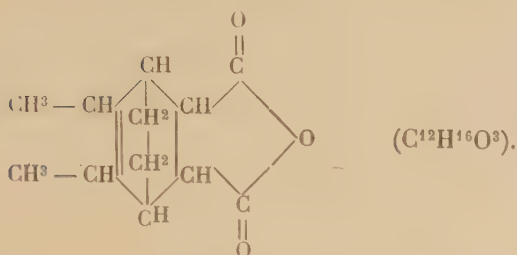
Après trois tours de distillation avec une bonne colonne, la fraction 125°-131° fournit :

I.	7 g.	Eb = 127°-128° ;	$n_D^{20} = 1,4640$;	$d_4^{20} = 0,827$ (6)
II.	13 g.	Eb = 130°5 ;	$n_D^{20} = 1,4650$;	$d_4^{20} = 0,829$ (5)
III.	11 g.	Eb = 132°5 ;	$n_D^{20} = 1,4682$;	$d_4^{20} = 0,832$ (9)
IV.	8 g.	Eb = 134° ;	$n_D^{20} = 1,4712$;	$d_4^{20} = 0,838$ (1)
V.	8 g.	Eb = 135°5 ;	$n_D^{20} = 1,4780$;	$d_4^{20} = 0,850$ (3)

Les spectres Raman de ces cinq fractions ont été faits, ils révèlent dans chacune de ces fractions la présence du carbure initial identifié par 16 raies (fraction III) et d'orthoxylène (10 raies), la proportion de ce dernier constituant augmentant de la première à la dernière fraction. Outre la présence de ces deux carbures le spectrographe Raman en révèle un autre qui se signale par une seule raie de fréquence 1644 cm^{-1} . Une telle fréquence étant attribuable à un carbure diénique à liaisons conjuguées, j'ai traité la fraction III dont la réfraction spécifique est la plus élevée

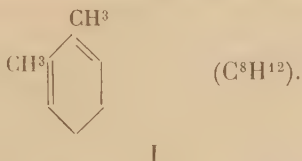
$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} = 0,3340 \right)$$

par 5 g. d'anhydride maléique dissous dans 15 cm^3 de benzène. Après avoir fait bouillir 10 minutes, traité par de l'eau à 40°, séché et distillé le carbure non combiné on obtient des cristaux d'un solide blanc fondant à 122°-123°, c'est l'anhydride répondant à la formule :



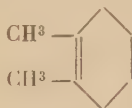
Micro-analyse. — C o/o : 69,50 ; H, 7,11 ; Th., 69,90 et 6,79.

Cet anhydride a été obtenu par la suite (voir page 37) comme dérivé maléique du diméthyl-2-3 cyclohexadiène-1-3 :



Le mélange des cristaux de ces deux dérivés maléiques fond à 122°-123°. Le spectre Raman de la fraction non combinée à l'anhydride maléique ne présente plus de fréquence à 1644.

Pour plus de sûreté dans l'identification du carbure diénique, j'ai hydrogéné au sodium et à l'alcool 10 g. provenant des fractions IV et V. Le carbure ainsi obtenu présente une raie Raman faible à 1683 cm.⁻¹, ce qui est la fréquence trouvée pour le diméthyl-1-2 cyclohexène :

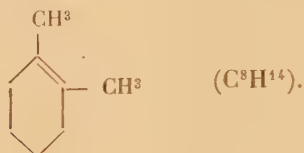


que l'on doit en effet obtenir comme produit principal d'hydrogénation du diène I.

La faible quantité de dérivé maléique obtenue ainsi que la présence de la seule raie éthylénique dans le spectre Raman font penser que ce diène n'existe qu'en faible proportion dans le mélange des trois carbures. En définitive l'oxydation

a donné surtout l'orthoxylène, mais la présence du carbure I permet de comprendre ce résultat. Ce dernier carbure possédant deux groupements CH^2 activés par des doubles liaisons doit en effet facilement perdre deux atomes d'hydrogène en milieu oxydant.

Δ^1 . Diméthyl-1-2 cyclohexène.



Préparation. — Il a été obtenu par déshydratation à l'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool tertiaire produit de condensation de l'orthométhylcyclohexanone avec le bromure de méthylmagnésium. Les constantes du carbure sont :

Eb/760 mm. = 135°-137° ; $d_4^{19,5} = 0,832$ (2) ; $n_D^{19,5} = 1,4602$.
R. M. : 36,13 ; Th. : 36,47.

Spectre Raman : $\text{C}=\text{C}$ 1685.

Oxydation. — Elle a porté sur 131 g. de carbure traités par 44 g. d'anhydride sélénieux. Comme pour le précédent exemple, le sélénium précipite presque intégralement à froid. Après décantation du sélénium et traitement par l'eau on obtient 140 g. d'un liquide peu coloré qui donne à la distillation :

- A. 100 g. de carbures : Eb/760 mm. = 133°-138° ;
2 g. : Eb/20 mm. = 80°-106°.
- B. 3 g. : Eb/20 mm. = 115°.
- C. 35 g. environ de goudrons.

Etude de la fraction A. — Le spectre Raman de cette fraction la révèle comme composée d'un mélange d'au moins trois carbures : tout d'abord le carbure initial, puis en assez faible proportion de l'orthoxylène et enfin un carbure probablement à doubles liaisons conjuguées puisqu'il présente une raie de fréquence 1642. Voici le spectre

obtenu, l'indication « ci » se rapporte aux raies du carbure initial, l'indication « ox » à l'orthoxylène :

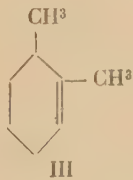
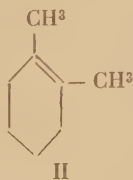
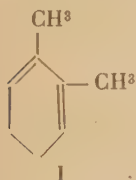
452 aF . . ci	981 m	1 428 TF . . ci, ox
479 m . . .	1 055 m . . . ox	
514 m . . ci	1 072 f . . ci ?	
587 bf . . ox	1 087 m . . ci ?	1 587 } m . . ox
626 tf	1 147 lm	1 605 }
675 F. . . ci	1 180 aF. . . ci	1 642 TF
702 m	1 224 m . . . ox	
733 m . . ox	1 252 f	1 684 m . . ci
817 ff. . . ci ?	1 273 m . . ci	
873 aF	1 380 aF	

On voit que le carbure diénique est en assez forte proportion puisqu'il est représenté au minimum par 8 raies dont beaucoup sont fortes. La constitution diénique de ce carbure est confirmée par l'obtention abondante d'un dérivé maléique $C^{12}H^{16}O^3$ fondant à 122° - 123° .

Analyse. — C o/o : 69,6 ; H, 7,0 ; Th., 69,90 et 6,79.

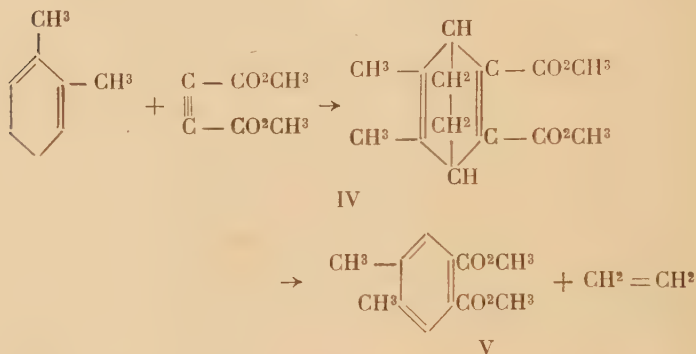
Comme je l'ai indiqué plus haut ce dérivé maléique est identique à celui que donne le carbure diénique produit d'oxydation du Δ^1 diméthyl-1-6 cyclohexène. Je me suis donc proposé de vérifier d'une manière certaine la formule I, que les résultats précédents permettaient d'attribuer à ce carbure.

a) *Hydrogénation par le sodium et l'alcool.* — Elle conduit à un mélange de carbures dont le spectre Raman présente les raies éthyléniques suivantes : 1591-1604 m, 1667 m, 1685 F, les premières correspondent à l'orthoxylène, la fréquence 1667 au carbure de formule III, 1685 au carbure initial (formule II) :



ce résultat n'est pas incompatible avec la formule I.

b) *Condensation avec l'ester diméthylque de l'acide acétylène dicarbonique.* — Suivant le procédé indiqué par K. Alder et F. Rickert (4) pour l'identification des cyclohexadiènes, j'ai traité 10 g. de carbure par 7 g. de l'ester diméthylque de l'acide acétylène dicarbonique :

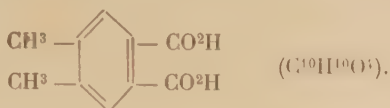


après une demi-heure d'ébullition à reflux, on distille le carbure inattaqué et l'on pyrolyse le produit de condensation (IV) aux environs de 200°. Il se dégage un gaz que l'on recueille dans une solution chloroformique de brome qu'il décolore. Le bromure ainsi obtenu a été identifié par son spectre Raman et ses constantes physiques avec le dibromure d'éthylène. Le produit restant dans le ballon est distillé sous 6 mm, on obtient 2 g. d'un liquide bouillant à 165°-170°, c'est l'ester diméthylque de l'acide diméthyl-4-5 orthophtalique-1-2 (V).

Cet ester est traité par une solution alcoolique de potasse (ébullition, 1 heure), que l'on acidifie ensuite par un excès d'acide chlorhydrique, on extrait plusieurs fois à l'éther la solution aqueuse ainsi obtenue et par évaporation on obtient des cristaux blancs qui après une recristallisation dans l'eau chlorhydrique fondent à 196° (en tube scellé). L'analyse donne :

C o/o : 62,21 et 61,92 ; H, 5,47 et 5,32 ; Th., 61,85 et 5,15.

Le point de fusion de 106° est celui donné dans la littérature (5) pour l'acide diméthyl-4-5 phtalique-1-2 :



La formule I supposée pour le carbure diénique obtenu à la fois dans l'oxydation du diméthyl-1-6 cyclohexène-1 et d'une manière plus abondante dans celle du diméthyl-1-2 cyclohexène-1 est ainsi pleinement vérifiée car seul un carbure présentant cette constitution peut, par la suite des opérations que je viens d'indiquer, conduire à l'acide diméthyl-4-5 phtalique-1-2.

Etude de la fraction B. --- Elle présente les constantes suivantes :

$$\text{Eb}/20 \text{ mm.} = 115^{\circ}; n_D^{22} = 1,4814; d_4^{22} = 1,000.$$

Spectre Raman : $\text{C}=\text{C}$ 1 645 TF et 1 673 F; $\text{C}=\text{O}$ 1 735.

Les fréquences Raman conduisent à penser que cette fraction est un mélange de deux acétates ($\text{C}=\text{O}$ 1 735), l'un monoéthylénique (1 673), l'autre diénique (1 645).

Une saponification à la potasse alcoolique donne un produit dont les constantes sont :

$$\text{Eb}/23 \text{ mm.} = 95^{\circ}; n_D^{19} = 1,5002; d_4^{19} = 0,971.$$

Spectre Raman : $\text{C}=\text{C}$ 1 644 TF et 1 673 m.

Le peu de matière restant à ma disposition ne m'a pas permis de pousser plus loin l'identification de ces alcools.

RÉFÉRENCES CHAPITRE III, 2^e PARTIE, PARTIE EXPÉRIMENTALE

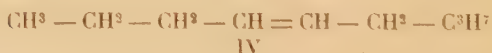
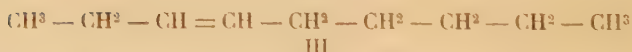
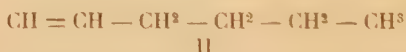
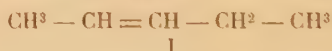
1. WALLACH et MENDELSON, BARTHOLDY. — *Liebigs Ann.*, **360** (1908), 49.
2. WALLACH et EVANS. — *Liebigs Ann.*, **360** (1908), 46.
3. BLAISE et MAIRE. — *Bull. Soc. Chem.* [4], **3** (1908), 419.
4. K. ALDER et F. RICKERT. — *Liebigs Ann.*, **524** (1936), 180.
5. O. BRUNNER, H. HOFER et R. STEIN. — *Monatsh. f. Chem.*, **63** (1933), 79.

CHAPITRE III

OXYDATION DES CARBURES DONT AUCUN DES CARBONES ÉTHYLÉNIQUES N'EST COMPLÈTEMENT SUBSTITUÉ

PREMIÈRE PARTIE. — Carbures aliphatiques.

Généralités. — L'oxydation des carbures aliphatiques à double liaison bi-secondaire est en général assez pénible et ne donne qu'une faible quantité de produits identifiables. La précipitation de sélénium est très incomplète et parfois presque nulle. La faiblesse des rendements en produits oxydés m'a fait juger l'étude de ces carbures moins intéressante, et je me suis borné à quatre exemples, à savoir : le pentène 2 (I), l'hexène 1 (II) et les nonènes 3 et 4 (III et IV).

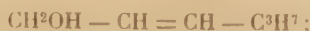


Les résultats obtenus sont les suivants :

- 1° L'oxydation porte en α d'un carbone éthylénique ;
- 2° Le radical CH^2 s'oxyde plus facilement que le radical CH^3 , le pentène 2 (I) fournit en effet le pentène-2 *ol*-3 :



3° Une double liaison en bout de chaîne est aussi active qu'une liaison bi-secondaire, mais par suite d'une transposition on obtient non un alcool secondaire mais un alcool primaire. L'hexène 1 donne en effet l'hexène-2 *ol*-1 :



4° Si le carbure possède de chaque côté des carbures éthyléniques un radical CH_2 , ces deux radicaux sont oxydés et l'on obtient des mélanges d'alcools qui peuvent encore se compliquer par suite de transpositions. C'est ainsi que les nonènes 3 et 4 fournissent des mélanges de nonénols qu'il a été impossible de séparer.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pentène-2.



Le carbure a été obtenu par déshydratation à l'acide phosphorique du pentanol 2, ses constantes sont :

$\text{Eb} = 36^{\circ}8$.

Spectre Raman : $\text{C}=\text{C}$ 1 658 f et 1 674 TF.

La spectrographie Raman montre que ce carbure est un mélange des deux formes *cis* (raie 1 658) et *trans* (raie 1 674) où la dernière est prédominante.

Oxydation. — Elle a porté sur 210 g. de carbure et 110 g. d'oxyde sélénieux. L'anhydride sélénieux est ajouté peu à peu dans le mélange carbure acide et anhydride acétique, maintenu à l'ébullition. L'opération a duré 120 heures consécutives, pendant lesquelles une partie du carbure a été perdue par suite de sa volatilité. Après les traitements habituels, on obtient :

A) par entraînement à la vapeur d'eau : 48 g.;

B) par pyrolyse des résidus : 110 g.

Etude de la partie A. — Elle donne à la distillation :

23 g. de carbure inattaqué, identique au carbure initial, mélange cis-trans avec prédominance du trans ;

19 g. d'un liquide qui a été reconnu être l'acétate du pentène-2 *ol-4*.

Eb = 135°-137° ; $d_4^{19} = 0,901$; $n_D^{19} = 1,4155$; R. M. : 35,55 ; Th. : 35,71.

Spectre Raman (n° 26) : C = C 1 648 m et 1 679 F, C = O 1 734.

Par saponification on obtient le pentène-2 *ol-4* :



Eb = 118°-121° ; $d_4^{21} = 0,836$ (0) ; $n_D^{21} = 1,4241$; R. M. : 26,24 ; Th. : 26,35.

Spectre Raman (n° 27) : C = C 1 648 F et 1 679 TF.

5 g. de cet alcool ont été hydrogénés en présence de platine d'Adams, ils ont absorbé 1 230 cm³ d'hydrogène (Th. : 1 300). Les constantes du produit obtenu sont :

Eb = 116°-118° ; $d_4^{22} = 0,811$ (7) ; $n_D^{22} = 1,4045$; R. M. : 26,50 ; Th. : 26,81,

ce qui l'identifie avec le pentanol 2. Cette identité est confirmée par la spectrographie Raman qui montre de plus qu'il n'y a pas de quantité appréciable de pentanol 1. L'oxydation a donc porté sur le radical CH² à la presque exclusion du radical CH³.

Etude de la partie B. — Elle donne à la distillation :

a) 37 g. bouillant à 37°-38° ;

b) 40 g. bouillant à 135°-137°.

La fraction *b* est l'acétate du pentène-2 *ol-4*, identifié par son spectre Raman, ses constantes sont :

$d_4^{20} = 0,900$ (1) ; $n_D^{20} = 1,4150$.

La fraction *a* est le carbure initial, ses constantes sont :

$d_4^{19} = 0,657$ (7) ; $n_D^{19} = 1,385$ (0) ; R. M. : 24,96 ; Th. : 24,82.

Spectre Raman : $C=C$ 1 657 F et 1 675 m.

Le spectre Raman révèle que dans ce carbure la forme *cis* est prédominante contrairement à ce qui a lieu pour le carbure initial, je crois qu'on en peut conclure que la forme *cis* s'attaque plus facilement que la forme *trans* ou que tout au moins la combinaison sélénée qui se forme intermédiairement a une constitution *cis*, puisque c'est par destruction de cette combinaison que le carbure *a* a été obtenu. Il est peut-être intéressant de noter à ce propos que les carbures cyclohexéniques à double liaison bi-secondaires sont plus facilement oxydés que les carbures aliphatiques à liaison éthylénique de nature analogue, or les premiers ont une constitution assez voisine de la forme *cis* des carbures aliphatiques.

En résumé, le rendement total en acétate de pentène-2 *ol*-4 est seulement de 18 o/o.

Hexène-1. C^6H^{12} .

Le carbure *a* a été préparé par action du bromure d'allyl sur le bromure de propyl magnésium.

Oxydation. — Elle a porté sur 67 g. de carbure traités par 29 g. d'oxyde sélénieux. Après les traitements habituels on obtient 70 g. de produits entraînés à la vapeur d'eau et des goudrons dont la pyrolyse ne donne rien. Le liquide entraîné à la vapeur d'eau donne à la distillation :

27 g. Eb = 65°-70° ;

2 g. Eb = 123°-145° ;

28 g. Eb = 165°-170°.

La première fraction est constituée par du carbure inattaqué (identité avec le carbure initial confirmée par le spectre Raman) : la troisième fraction est l'acétate de l'hexène-2 *ol*-1 souillé d'un peu d'acétate de l'hexène-1 *ol*-3. Ses constantes sont :

$d_4^{22} = 0,890$; $n_D^{22} = 1,422$; R. M. : 40,45 ; Th. : 40,33.

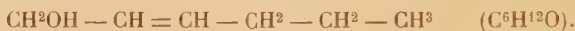
Spectre Raman : $C = C$ 1 662 ; $C = O$ 1 739.

Ce spectre est identique à celui publié par J. Lecomte ⁽¹⁾ (2).

La fréquence Raman éthyénique confirme bien le passage en 2-3 de la double liaison. D'autre part Bouis (1) indique pour cet acétate :

$E_b = 1710-1730$; $d^{18} = 0,8976$; $n_D^{18} = 1,4282$.

Par saponification on obtient l'hexène-2 *ol*-1 :



$E_b = 1560$; $d_4^{22} = 0,842$; $n_D^{22} = 1,434$; R. M. : 30,64 ; Th. : 30,96.

Spectre Raman : $C = C$ 1 663.

Bouis (*loc. cit.*) indique pour cet alcool :

$E_b = 1580$; $d^{16} = 0,849$; $n_D^{16} = 1,4403$.

La formation de l'acétate de l'hexène-2 *ol*-1 dans l'oxydation de l'hexène-1 me paraît devoir s'expliquer aisément par une oxydation primitive en hexène-1 *ol*-3 suivie d'une transposition :



Je n'ai pu mettre en évidence d'une manière certaine la présence d'hexène-1 *ol*-3 dans les produits d'oxydation, cependant par saponification de l'acétate j'ai obtenu outre le produit précédemment décrit, 3 gouttes d'un liquide $E_b = 1360$, or Delaby (3) indique pour l'hexène-1 *ol*-3 $E_b = 1330-1340$.



Ce carbure m'a été fourni par Mlle Grédy.

Oxydation. — Elle a porté sur 70 g. de carbure traités

(1) Sauf pour les fréquences éthyéniques, Lecomte indique en effet 1 658 et 1 674, la première raie correspondant à la forme *cis* et la seconde à la forme *trans*, il semble donc qu'il n'y ait ici que la forme *cis*.

par 30 g. d'anhydride sélénieux. Elle a donné outre du carbure inattaqué, 16 g. d'un liquide dont les constantes sont :

$$\text{Eb}_{15 \text{ mm.}} = 89^{\circ}\text{--}91^{\circ}; d_4^{21} = 0,8678; n_D^{21} = 1,431.$$

Spectre Raman : $\text{C} = \text{C}$ 1673 ; $\text{C} = \text{O}$ 1737.

La réfraction moléculaire calculée pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^2$ (acétate de nonényl) est 55,04 ; Th. : 54,18.

Par saponification à la baryte on obtient un liquide visqueux :

$$\text{Eb}_{11 \text{ mm.}} = 85^{\circ}\text{--}87^{\circ}; d_4^{21} = 0,8324; n_D^{21} = 1,4396; \text{R. M. : } 44,93; \text{Th. : } 44,82.$$

Spectre Raman : $\text{C} = \text{C}$ 1671.

4 g. 5 de cet alcool ont été hydrogénés au platine d'Adams, ils ont absorbés 620 cm^3 (Th. : 700). Le produit hydrogéné a les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{18 \text{ mm.}} = 90^{\circ}\text{--}91^{\circ}; n_D^{22} = 1,4260; d_4^{22} = 0,8185; \text{R. M. : } 45,07; \text{Th. : } 45,29.$$

Analyse. — C 0/0 : 75,1 ; H, 11,2 ; Th. : 75,00 et 11,11.

Tous les essais d'obtention d'un dérivé cristallisé de cet alcool ont échoué, il semble donc qu'il s'agisse d'un mélange de nonanols, montrant ainsi que l'oxydation du nonène-4 conduit à un mélange de nonénols vraisemblablement parce que les deux groupements CH^2 en α de la double liaison sont attaqués. Il est même impossible de fixer la place de la double liaison car il peut très bien se produire des transpositions.

Nonène-3. C^9H^{18} .

Comme le précédent ce carbure m'a été fourni par Mlle Grédy.

Oxydation. — Elle a porté sur 48 g. de carbure et a donné des résultats en tous points comparables à ceux de l'exemple précédent.

Acétate de nonényl 12 g. :

$Eb_{17\text{ mm.}} = 99^{\circ}\text{--}101^{\circ}$; $d_4^{22} = 0,872$ (6) ; $n_D^{22} = 1,4311$; R. M. : 54,56 ; Th. : 54,18.

Spectre Raman : C = C 1 675 ; C = O 1 737.

Nonénol :

$Eb_{15\text{ mm.}} = 93^{\circ}\text{--}95^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,836$ (2) ; $n_D^{20} = 1,4432$; R. M. : 44,97 ; Th. : 44,82.

Spectre Raman : C = C 1 675.

Par hydrogénation au platine d'Adams on obtient un mélange de nonanols ; 3 g. 5 d'alcool éthylénique absorbent 500 cm^3 d'hydrogène (Th. : 550).

Les constantes du dérivé saturé sont :

$Eb_{17\text{ mm.}} = 93^{\circ}$; $d_4^{24} = 0,823$; $n_D^{24} = 1,4267$.

Analyse. — C o/o : 74,6 ; H, 11,4 ; Th. : 75,00 et 11,11.

Il a été impossible d'obtenir un dérivé cristallisé de cet alcool, il semble donc qu'il s'agisse encore d'un mélange.

RÉFÉRENCES CHAPITRE III, PREMIÈRE PARTIE

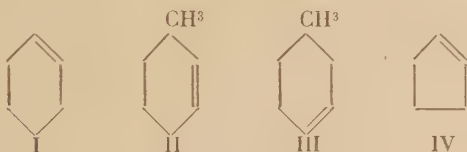
1. M. BOUIS. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **41**, 1160-1165.
2. J. LECOMTE, L. PIAUX et O. MILLER. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **45** (1936), 123.
3. R. DELABY. — *C. R. Acad. Sc.*, **175** (1922), 967.

CHAPITRE III

DEUXIÈME PARTIE. — Carbures cycliques.

Généralités. — Sans être aussi réactifs que les carbures comportant un carbone tertiaire doublement lié, les carbures cycliques à liaison éthylénique bi-secondaire donnent encore des rendements intéressants de l'ordre de 30 à 40 o/o.

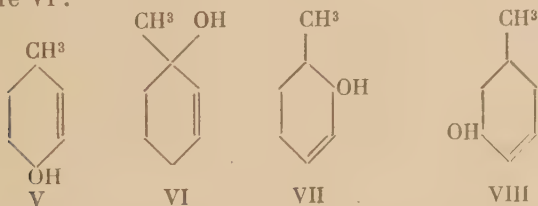
J'ai étudié successivement le cyclohexène (I), le Δ^1 méthyl-3 cyclohexène (II) et le Δ^1 méthyl-4 cyclohexène (III), d'autre part E. Dane (I) a décrit l'oxydation du cyclopentène (IV) :



Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

- 1° L'oxydation se fait toujours en α de la double liaison ;
- 2° Le groupement CH^2 est plus facilement attaqué que le groupement CH ;

Le carbure II conduit en effet à l'alcool V et non à l'alcool tertiaire VI :



- 3° S'il y a deux groupements CH^2 en α de la double liai-

son ils sont oxydés l'un et l'autre. Le carbure III conduit en effet aux alcools VII et VIII.

4° Il se produit très facilement des transpositions du type allylpropénylique : l'oxydation du carbure II conduit en effet à des quantités à peu près égales des alcools V et VII.

Les rendements de l'ordre de 30 0/0 avec une récupération de 30 0/0 du carbure mis en œuvre font de ces oxydations de véritables modes de préparation des alcools α cyclohexéniques et de leurs dérivés qui étaient jusqu'ici malaisément accessibles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Cyclohexène. C^6H^{10} .

Le cyclohexène utilisé a été obtenu par déshydratation du cyclohexanol à l'acide phosphorique.

Oxydation. — Une opération portant sur 820 g. (10 molécules) a été conduite de la manière suivante : l'anhydride sélénieux préalablement pulvérisé et passé au tamis 60 est introduit peu à peu dans le mélange carbure, acide acétique (500 g.), anhydride acétique (300 g.). Au début le liquide s'échauffe et se colore en jaune. Ensuite il faut chauffer au bain-marie (70°-80°) pour que l'anhydride sélénieux se combine, le liquide devient alors brun foncé et un peu de sélénium précipite. On chauffe ensuite au reflux pendant 10 heures. Après les traitements habituels on obtient :

I. — Par entraînement à la vapeur d'eau : 632 g.

II. — Par pyrolyse des résidus : 208 g.

Etude de la partie I. — La distillation donne :

304 g. de cyclohexène. $E_b = 82^\circ-84^\circ$, le spectre Raman de ce produit le révèle identique au produit de départ.

305 g. d'un liquide $E_{b15\text{ mm.}} = 68^\circ-70^\circ$ identifié par la suite avec l'acétate du Δ^1 cyclohexénol-3 :



$d_4^{24} = 1,004$; $n_D^{24} = 1,461$; R. M. : 38,40 ; Th. : 38,13.

Spectre Raman (n° 28) : C = C 1 652 ; C = O 1 733.

Une saponification à la baryte conduit au Δ^1 cyclohexénol-3 :



Eb_{15 mm.} = 67° ; $d_4^{23} = 0,9865$; $n_D^{23} = 1,4785$; R. M. : 28,16 ; Th. : 28,76.

Spectre Raman (n° 29) : C = C 1 650.

Phényluréthane. F. = 106°5-107°5 (de l'éther de pétrole).

L'oxydation chromique de cet alcool donne la Δ^1 cyclohexénone-3 :



Eb_{16 mm.} = 67°-69° ; $d_4^{21} = 0,976$; $n_D^{21} = 1,4741$; R. M. : 27,64 ; Th. : 27,25.

Spectre Raman (n° 30) ; C = C 1 618 ; C = O 1 679.

Semicarbazone. F. = 161°.

L'abaissement des fréquences Raman confirme la conjugaison des doubles liaisons.

L'identification de ces corps a été facile car ils sont tous décrits dans la littérature. Crieggee (2) indique pour l'acétate de cyclohexényle Eb_{12 mm.} = 68°-71° ; $d_4^{20} = 1,001$; Willstätter et Sonnenfeld (3) donnent pour l'alcool : Eb_{760 mm.} = 164° ; $d_4^{15} = 0,9923$, phényluréthane F. = 157° ; Kötze et Grethe (4) indiquent pour la cyclohexénone Eb_{14 mm.} = 63° ; $d_4^{18} = 0,9868$; $n^{18} = 1,4791$, semicarbazone F. = 161°.

Etude de la partie II. — La distillation la sépare en 110 g. d'acétate de cyclohexényle et 60 g. de cyclohexénone.

En définitive, l'oxydation du cyclohexène se fait en α de la double liaison, le rendement est au total de 29 o/o en acétate de cyclohexényle avec 37 o/o de carbure récupéré. Cette oxy-

dation constitue donc un mode de préparation recommandable du cyclohexénol et de ses dérivés.

Δ^1 méthyl-3 cyclohexène.



Préparation du carbure. — La déshydratation des ortho et métaméthylcyclohexanols donne toujours un mélange des divers méthylcyclohexènes, difficile à séparer en ses constituants, aussi me suis-je adressé à une autre méthode, à savoir l'action du bromure de cyclohexényl sur le bromure de méthylmagnésium. Le bromure de cyclohexényl ayant lui-même été préparé par action du tribromure de phosphore sur le cyclohexénol précédemment décrit. Les constantes physiques du bromure sont :

$\text{Eb}_{19 \text{ mm.}} = 65^\circ$; $d_4^{20} = 1,368$ (4); $n_D^{20} = 1,5253$; R. M. : 35,22; Th. : 35,00.

Spectre Raman (n° 31) : $\text{C} = \text{C}$ 1641.

Les constantes physiques du carbure sont :

$\text{Eb}_{760 \text{ mm.}} = 102^\circ$; $d_4^{19,5} = 0,803$ (0); $n_D^{19,5} = 1,4455$; R. M. : 31,90; Th. : 31,86.

Spectre Raman (n° 32) : $\text{C} = \text{C}$ 1648 cm.^{-1} .

Zelinsky (5) indique : $\text{Eb} = 104^\circ$; $d_4^{20} = 0,8009$; $n_D^{20} = 1,4451$.

Oxydation. — Conduite toujours suivant le même mode opératoire elle fournit pour 72 g. de carbure :

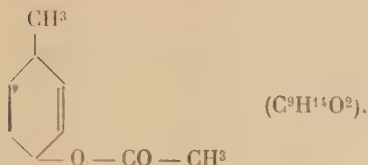
I. — Par entraînement à la vapeur d'eau : 33 g.

II. — Par pyrolyse des résidus : 31 g.

Etude de la partie I. — A la distillation on obtient :

19 g. $\text{Eb} = 102^\circ\text{-}103^\circ$, c'est le carbure initial, identifié par son spectre Raman.

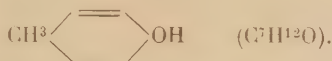
11 g. d'un produit que j'ai reconnu être l'acétate du Δ^1 méthyl-6 cyclohexénol-3 :



$\text{Eb}_{20 \text{ mm.}} = 88^{\circ}\text{--}90^{\circ}$; $d_4^{21} = 0,987$ (7); $n_D^{21} = 1,4658$; R. M. : 43,20;
 Th. : 42,75.

Spectre Raman (n° 33) : $\text{C} = \text{C}$ 1 647; $\text{C} = \text{O}$ 1 735.

Une saponification à la baryte conduit à l'alcool correspondant :



$\text{Eb}_6 \text{ mm.} = 65^{\circ}\text{--}66^{\circ}$; $d_4^{22} = 0,958$ (3); $n_D^{22} = 1,4847$; R. M. : 33,54;
 Th. : 33,38.

Spectre Raman (n° 34) : $\text{C} = \text{C}$ 1 647.

La valeur relativement basse de la fréquence Raman éthy-
 lénique fixant la position du radical méthyle en α de la dou-
 ble liaison (6), il restait à déterminer celle de l'oxhydrile.
 Pour cela 3 g. de cet alcool ont été hydrogénés en présence
 de platine d'Adams. Le produit ainsi obtenu a les constantes
 suivantes :

$\text{Eb}_{760 \text{ mm.}} = 169^{\circ}$; $d_4^{19} = 0,926$ (9); $n_D^{19} = 1,4616$; R. M. : 33,69;
 Th. : 33,84.

On trouve dans la littérature pour le paraméthylcyclo-
 hexanol :

$\text{Eb}_{760 \text{ mm.}} = 170^{\circ}$; $d_4^{21} = 0,924$ (5); $n_D^{21} = 1,461$.

D'autre part son spectre Raman l'identifie d'une façon
 certaine avec le paraméthylcyclohexanol, ce qui est encore
 confirmé par le point de fusion de la phényluréthane : 122° .
 Le groupement oxhydrile est donc bien en para par rap-
 port au radical CH^3 .

Etude de la partie II. — La distillation donne :

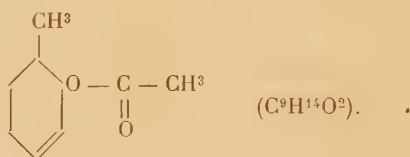
A) 9 g. Eb = 102°-107°;

B) 10 g. Eb_{17 mm.} = 82°-84°;

résidus : 9 g.

Le spectre Raman de la partie A la montre composée en majeure partie du carbure initial, d'un peu de toluène et de Δ¹ méthyl-1 cyclohexène.

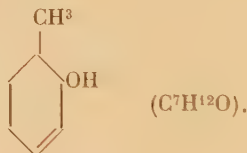
Le produit B a été reconnu être l'acétate du Δ¹ méthyl-4 cyclohexénol-3 :



Eb_{17 mm.} = 82°-84°; $d_4^{21} = 0,975$ (7); $n_D^{21} = 1,4570$; R. M. : 42,90; Th. : 42,75.

Spectre Raman (n° 36) : C = C 1 654; C = O 1 734.

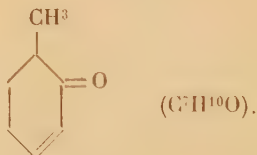
Une saponification à la potasse alcoolique fournit le Δ¹ méthyl-4 cyclohexénol-3 :



Eb_{15 mm.} = 72°-74°; $d_4^{22} = 0,949$ (8); $n_D^{21} = 1,4766$; R. M. : 33,29; Th. : 33,38.

Spectre Raman (n° 37) : C = C 1 654.

L'oxydation chromique conduit à la Δ¹ méthyl-4 cyclohexénone-3 :



Eb_{15 mm.} = 70°; $d_4^{18} = 0,959$; $n_D^{18} = 1,4752$; R. M. : 32,44; Th. : 31,87.

Spectre Raman (n° 35) : $C = C$ 1615 ; $C = O$ 1675.

Le spectre Raman confirme bien la conjugaison des doubles liaisons.

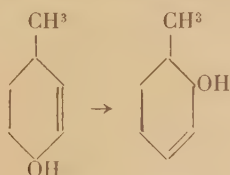
D'autre part la semicarbazone fond à 178°-180° ce qui est le point indiqué par Kötze (7). La fusion de cette semicarbazone n'étant pas très nette, j'ai pour plus de sûreté hydrogéné l'alcool au platine d'Adams, j'ai obtenu ainsi l'orthométhylcyclohexanol identifié :

par ses constantes : $E_b = 165^\circ$; $d_4^{18} = 0,926$ (2) ; $n_D^{18} = 1,4594$;

la littérature indique : $E_b = 165^\circ$ -166° ; $d^{17} = 0,922$; $n_D^{17} = 1,461$;

par sa phényluréthane : $F. = 103^\circ 5$ (littérature 103°-104°) par son spectre Raman.

La production du Δ^1 méthyl-4 cyclohexénol-3 par oxydation du méthyl-6 cyclohexène-1 me paraît devoir s'expliquer par une transposition du type allylpropénylique, le produit primaire de la réaction étant le Δ^1 méthyl-6 cyclohexénol-3 :



Le fait que le second de ces alcools s'obtient par pyrolyse des produits non entraînés à la vapeur d'eau conduit à penser que cette transposition se fait lors de la destruction des produits sélénés qui se forment intermédiairement dans l'oxydation.

Δ^1 méthyl-4 cyclohexène (C^7H^{12}).

Le carbure utilisé vient du commerce. Spectre Raman : $C = C$ 1654.

Oxydation. — Conduite toujours suivant le même mode opératoire elle a fourni pour 188 g. (2 mol.-g.) de carbure :

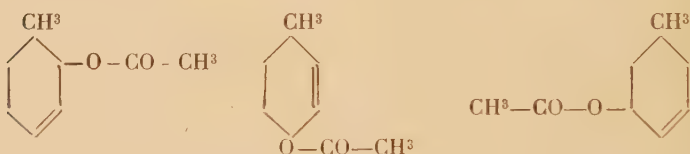
I. — Par entraînement à la vapeur d'eau : 95 g.

II. — Par pyrolyse des résidus : 160 g.

Etude de la partie I. — La distillation donne :

35 g. de carbure initial (l'identité a été vérifiée par la spectrographie Raman).

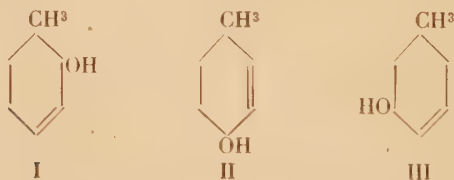
46 g. d'un liquide $Eb_{22\text{ mm.}} = 81^{\circ}-83^{\circ}$ que j'ai reconnu être un mélange des acétates des Δ^1 méthyl-4 cyclohexénol-3, Δ^1 méthyl-6 cyclohexénol-3 et Δ^1 méthyl-5 cyclohexénol-3, avec prédominance du premier :



$d_4^{14} = 0,980$ (8) ; $n_D^{14} = 1,4604$; R. M. : 43,08 ; Th. : 42,75.

Spectre Raman : C = C 1 650 ; C = O 1 734.

Une saponification à la potasse alcoolique conduit au mélange des trois alcools correspondants.



$Eb_{6\text{ mm.}} = 63^{\circ}$; $d_4^{17} = 0,953$ (2) ; $n_D^{17} = 1,4800$; R. M. : 33,40 ; Th. : 33,38.

Spectre Raman : C = C 1 650.

Analyse. — C o/o : 74,7 ; H, 11 ; Th., 75 et 10,70.

4 g. hydrogénés au platine d'Adams absorbent 750 cm^3 (Th. : 800), les constantes du produit hydrogéné sont :

$Eb = 165^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,462$; $d_4^{18} = 0,926$ (1) ; R. M. : 33,83 ; Th. : 33,92.

La littérature donne pour l'orthométhylcyclohexanol :

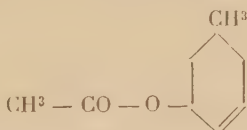
$$\text{Eb} = 165^{\circ}\text{--}166^{\circ}; n_{\text{D}}^{20} = 1,461; d_4^{17} = 0,922.$$

D'autre part le spectre Raman de ce composé comporte toutes les raies de l'orthométhylcyclohexanol et quelques raies de l'isomère para et une raie (la plus forte) de l'isomère méta. Le produit principal du mélange décrit plus haut est donc le Δ^1 méthyl-4 cyclohexénol-3. Ce corps avait déjà été obtenu à l'état pur dans l'oxydation du Δ^1 méthyl-3 cyclohexène, j'ai vérifié que les spectres Raman tant de l'alcool que de l'acétate étaient identiques à part quelques raies en surnombre dans le produit le moins pur.

Etude de la portion II. — La distillation fournit :

70 g. d'un carbure $\text{Eb} = 106^{\circ}\text{--}109^{\circ}$, composé en majeure partie du carbure initial et d'un peu de toluène (spectre Raman).

50 g. d'un liquide bouillant à $82^{\circ}\text{--}83^{\circ}$ sous 19 mm. Ce corps a été reconnu être un mélange des trois acétates obtenus dans la portion I mais avec une forte prédominance de l'acétate du Δ^1 méthyl-5 cyclohexénol-3 :



$$d_4^{16} = 0,972 (8); n_{\text{D}}^{16} = 1,4565; \text{R. M.} : 43,12; \text{Th.} : 42,75.$$

Spectre Raman : $\text{C}=\text{C}$ 1651 ; $\text{C}=\text{O}$ 1733.

Une saponification à la potasse alcoolique donne le mélange des alcools correspondants :

$$\text{Eb}_{6\text{ mm.}} = 63^{\circ}; n_{\text{D}}^{18} = 1,4565; d_4^{18} = 0,944 (4); \text{R. M.} : 33,31; \text{Th.} : 33,38.$$

Spectre Raman : $\text{C}=\text{C}$ 1649.

Analyse. — C 0/o : 75,1 ; H, 11,2 ; Th., 75 et 10,70.

4 g. 5 hydrogénés au platine d'Adams absorbent 800 cm^3 d'hydrogène, le produit ainsi obtenu a pour constantes :

$E_b = 173^{\circ}\text{--}175^{\circ}$; $d_4^{18} = 0,918$ (8); $n_D^{18} = 1,4578$; R. M. : 33,83 ; Th. : 33,92.

La littérature indique pour :

le paraméthylcyclohexanol : $E_b = 172^{\circ}\text{--}173^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,917$; $n_D^{20} = 1,4573$;

le métaméthylcyclohexanol : $E_b = 175^{\circ}\text{--}176^{\circ}$; $d_4^{21} = 0,9137$; $n_D^{20} = 1,4581$.

Le spectre Raman montre d'autre part qu'il s'agit bien d'un mélange de para et de métaméthylcyclohexanol où prédomine le méta.

Les rendements à peu près égaux en alcool de formules I et III montrent que l'oxydation se fait en α de la double liaison et de part et d'autre. La présence de l'alcool de formule II montre qu'il y a eu encore transposition du type allyl-propénylique :



RÉFÉRENCES CHAPITRE III, DEUXIÈME PARTIE

1. E. DANE, J. SCHMITT et C. RAUTENSTRAUCH. — *Liebigs ann.*, **532** (1937), 29.
2. *Liebigs ann.*, **482** (1930), 285.
3. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **46** (1913), 2957.
4. *J. prakt. Chem.*, **80** (1909), 499.
5. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **57** (1924), 2055.
6. G. CHIURDOGLU et A. GUILLEMONAT. — *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
7. KÖTZ et STEINHORST. — *Liebigs ann.*, **379** (1911), 16.

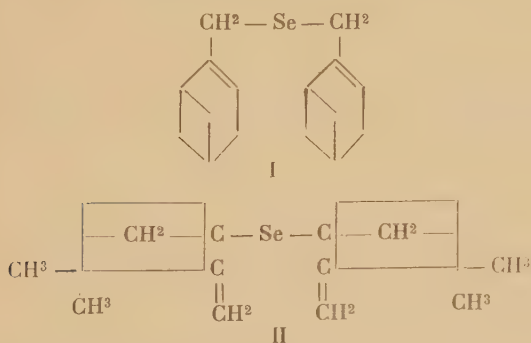
CHAPITRE IV

MÉCANISME DE L'OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX

Melnikov et Rokitzkaja (1) ont montré que l'oxydation des alcools par l'anhydride sélénieux se faisait par l'intermédiaire d'un sélénite d'alcyle qui se décompose en sélénium, eau et aldéhyde :

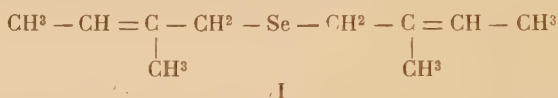


W. Zacharewicz (2) d'autre part a isolé des séléniures de pinène (I) et de camphène (II) dans l'action de l'anhydride sélénieux sur ces deux carbures :



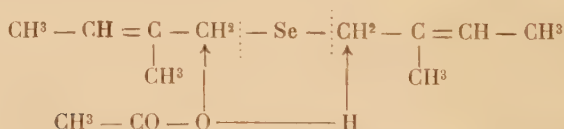
Il m'a paru intéressant de rechercher si les séléniures décrits par Zacharewicz étaient des produits intermédiaires de l'oxydation des carbures, jouant le rôle des sélénites d'alcyle dans l'oxydation des alcools, ou s'ils n'étaient au contraire que des produits secondaires. Il m'a paru contre-indiqué, dans l'étude du mécanisme de cette oxydation,

d'utiliser des carbures aussi compliqués que le pinène ou le camphène, et j'ai préféré prendre comme produit de base un des carbures aliphatiques les plus simples : le triméthyléthylène. J'ai pu ainsi obtenir des produits assez aisément identifiables, ce qui ne m'aurait sans doute pas été permis avec des dérivés du pinène et du camphène. En traitant le triméthyléthylène à froid dans un solvant neutre par l'anhydride sélénieux j'ai pu isoler, après quelques difficultés, un séléniure auquel j'ai été conduit à attribuer la formule :

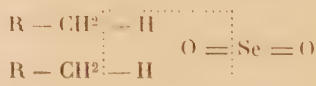


et dont les propriétés jettent quelques clartés sur le mécanisme de l'oxydation.

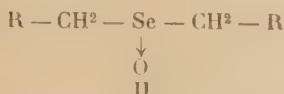
La pyrolyse de ce séléniure donne en effet un mélange à parties égales d'isoprène et de triméthyléthylène, montrant ainsi que la liaison $\text{Se} - \text{C}$ est assez fragile. Elle s'ouvre d'ailleurs sous l'action prolongée de l'acide acétique à chaud en donnant l'acétate de l'alcool tiglique et du triméthyléthylène, ce qui peut s'interpréter ainsi :



L'alcool tiglique étant le produit d'oxydation du triméthyléthylène par l'anhydride sélénieux, il semble donc que le séléniure isolé soit bien le produit intermédiaire de cette oxydation. Je ne crois pas que ce soit le seul ; en effet, la formation de ce séléniure ne peut s'expliquer que par enlèvement d'hydrogène à deux molécules de carbure avec formation d'eau :

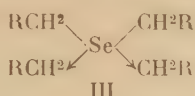


mais alors on devrait obtenir un sélénoxyde (ou séléninone) de la forme :

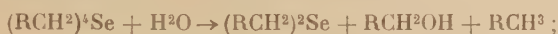


Pour expliquer l'obtention du séléniure I, on peut envisager :

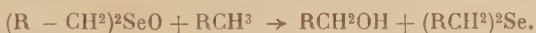
1° soit un nouvel enlèvement d'hydrogène à deux molécules de carbure donnant un dérivé du type oxonium :



lequel par action de l'eau donnerait le séléniure I, de l'alcool tiglique et du triméthyléthylène :

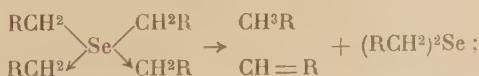


2° soit une oxydation directe du carbure par le sélénoxyde (ou séléninone) :



Etant donné que je n'ai pu isoler ni le sélénoxyde II ni le composé III la question peut être difficilement tranchée ; néanmoins la formation du dérivé III me paraît l'hypothèse la plus probable :

1° parce que l'on obtient de l'isoprène par action de SeO^2 sur le triméthyléthylène, même en opérant à une température à laquelle le séléniure I est stable ainsi que l'alcool tiglique. Cette formation d'isoprène à basse température ne peut alors s'expliquer que par une scission du dérivé III :



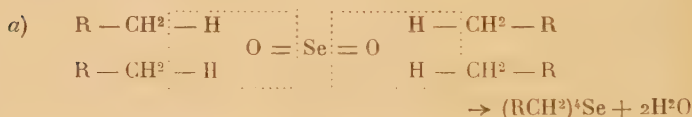
2° la possibilité d'existence de composé du type III semble prouvée par le fait suivant : lors d'une oxydation on obtient généralement des produits insolubles dans l'eau et non

entraînaient à la vapeur d'eau. Ces produits d'aspect goudronneux ne contiennent pas d'acide acétique libre, or lorsqu'on les pyrolyse ils donnent des acétates d'alcoyles. L'acide acétique s'est donc fixé sur des composés contenant du sélénium et l'on a probablement des produits de la forme :

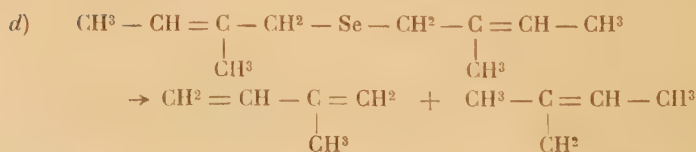
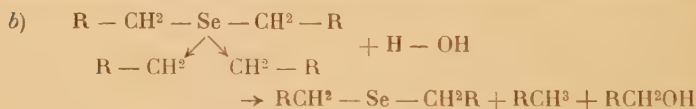


que la pyrolyse scinde en acétate et sélénium.

Je propose donc comme mécanisme de l'oxydation des carbures éthyléniques par l'anhydride sélénieux, l'ensemble de réactions suivant :



avec en milieu acétique formation de dérivés des types IV et V.



Avec comme réaction secondaire l'oxydation de l'alcool en aldéhyde (ou cétone) suivant le mécanisme indiqué par Melnikov (*loc. cit.*). Cette série de réactions explique :

1^o que même en employant la quantité théorique d'anhydride sélénieux une portion du carbure est retrouvée inaltérée, elle provient en effet des réactions *b*, *c* et *d*; d'autre part comme la combinaison III exige seulement 0,25 molé-

cule de SeO_2 pour une de carbure il reste, si l'on emploie la quantité théorique de SeO_2 (0,5 mol.), la moitié de l'anhydride sélénieux inaltérée, celle-ci va oxyder l'alcool en aldéhyde ou cétone ;

2° la formation d'acétate d'alcoyl même à basse température, il suffit dans la réaction *b* de remplacer $\text{H} - \text{OH}$ par $\text{H} - \text{OCOCH}_3$;

3° l'obtention d'étheroxyde en milieu alcoolique absolu, par un mécanisme analogue à celui qui fournit l'acétate ;

4° l'obtention de diène à doubles liaisons conjuguées (réaction *d*).

RÉFÉRENCES CHAPITRE IV

1. N. N. MELNIKOV et M. S. ROKITZKAJA. — *Chimitscheski Shurnal*, sér. A, 7 [69] (1937), 1532-1538.
2. W. ZACHAREWICZ. *Roczniki chem.*, 16, 290 (1936), 300.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Après plusieurs essais infructueux pour isoler le composé sélénié intervenant intermédiairement dans l'oxydation des carbures éthyléniques par l'anhydride sélénieux, j'ai pu y réussir en adoptant le mode opératoire suivant :

800 g. de triméthyléthylène sont dissous dans 1 350 g. de benzène, on place le tout dans un flacon sur une machine à secouer. 440 g. d'anhydride sélénieux pulvérisés et passés au tamis 100 sont ajoutés par portions de 50 g. à la fois. Il se produit une légère élévation de température, il se forme un peu d'eau, du sélénium précipite et le liquide devient jaune. Après une agitation d'une dizaine d'heures on filtre le liquide. Il reste dans le flacon un mélange d'eau de sélénium et d'anhydride sélénieux d'un poids total de 138 g. La benzine et le carbure inattaqué sont évaporés dans le vide,

on obtient alors 685 g. d'un liquide lourd, d'une couleur orangé et d'odeur forte. On distille une première fois sous un vide de l'ordre de 1/10 mm., l'appareil comportant un piège à air liquide. La température est élevée progressivement mais ne doit pas dépasser 130° environ. On obtient ainsi :

260 g. condensés dans le mélange glace sel,

140 g. condensés dans le piège à air liquide.

Il reste dans le ballon un goudron brun rougeâtre dont il a été impossible d'extraire un produit pur.

Le liquide condensé dans le piège à air liquide donne à la distillation :

30 g. d'un mélange d'isoprène et de triméthyléthylène.

Eb = 35-40° ; $n_D^{20} = 1,3995$; $d_4^{20} = 0,679(7)$.

40 g. de benzène.

39 g. d'aldéhyde tiglique.

6 g. d'alcool tiglique.

La fraction condensée dans le mélange glace sel donne à la distillation sous 6 mm. :

70 g. Eb : 45°-50° constitués par de l'alcool tiglique.

15 g. Eb : 60°-90°.

106 g. Eb : 90°-100°.

69 g. d'un résidu rougeâtre indistillable.

Après deux tours de distillation la fraction 90°-100° donne 80 g. d'un produit incolore lorsqu'il est fraîchement distillé, mais devenant jaune à la longue. Ses constantes sont :

Ebs mm. = 97° ; $d_4^{20} = 1,120$; $n_D^{20} = 1,5203$.

Analyse. — C o/o : 55,5 et 55,45 ; H, 8,57 et 8,49 ; Se, 37,00 et 36,80.

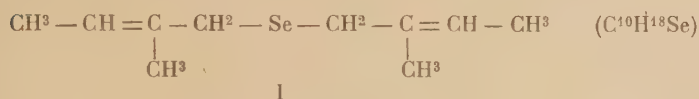
Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 211.

On est ainsi conduit à lui donner comme formule brute $(C^H)^2 Se$, masse moléculaire théorique 217. H o/o : 8,25 ; C, 55,30 ; Se, 36,45.

Le spectre Raman (n° 38) très intense de ce corps présente

deux raies éthyliques : une faible à 1638 cm^{-1} , l'autre très forte à 1663 cm^{-1} . Ceci prouve que la liaison éthylique subsiste, d'autre part l'abaissement de fréquence de 12 unités est bien celui que l'on doit attendre si le sélénium ($\text{Se} = 79$) est en α de la double liaison, car le brome ($\text{Br} = 80$) dans la même position provoque un abaissement de 12 à 14 unités.

La réfraction moléculaire calculée en prenant comme incrément du sélénium 10,61 (valeur moyenne tirée de quatre exemples de séléniures organiques) est de 58,05, celle tirée des constantes physiques est : 58,85. On peut donc admettre pour ce séléniure la formule :



qui est confirmée par les propriétés chimiques :

1° l'acide ferrocyanhydrique donne un précipité blanc à partir duquel on peut régénérer le séléniure ;

2° le bichlorure de mercure donne également un précipité qui s'altère rapidement ;

3° l'ozone fait précipiter le sélénium et donne un peu d'aldéhyde acétique ;

4° le brome s'ajoute mais en donnant des produits instables qui perdent très rapidement leur sélénium ;

5° la pyrolyse sous la pression atmosphérique donne :

50 o/o d'un carbure Eb : $87^\circ\text{-}38^\circ$; $n_D^{20} = 1,395$; $d_4^{20} = 0,666$.

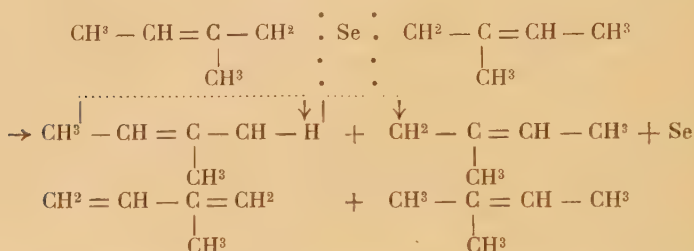
30 o/o de sélénium.

15 o/o d'un produit d'odeur agréable, présentant l'apparence du caoutchouc.

4 o/o d'un liquide d'odeur repoussante.

Le spectre Raman du carbure le montre composé de triméthyléthylène et d'isoprène. Sa réfraction spécifique $\frac{n^2 - 1}{d} = \frac{1}{2}$ indique une proportion de 33 o/o d'isoprène.

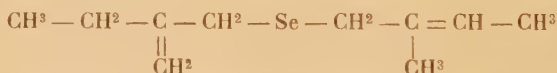
Le produit d'odeur agréable est probablement un polymère de l'isoprène et celui d'odeur repoussante un sélénomercaptan. On peut donc admettre que la pyrolyse se fait principalement suivant le schéma :



On ne constate à aucun moment de dégagement d'hydrogène sélénié.

6° La pyrolyse en milieu acétique donne avec de mauvais rendements (15 o/o) l'acétate de l'alcool tiglique et du triméthyléthylène. Le résidu est constitué par un mélange de sélénium précipité et de produits goudronneux que je n'ai pu identifier.

Remarque. — La fréquence 1638 cm.⁻¹ trouvée dans le spectre du sélénure me paraît attribuable à une forme isomère de formule :



qui proviendrait du méthyléthyléthylène que contient toujours le triméthyléthylène.

CHAPITRE V

SPECTRES RAMAN

N° 1. — *Acétate du méthyl-2 butène-2 ol-1* $C^7H^{12}O^2$

375 bf	578 af	822 f	956 f	1 227 bE	1 386 F
434 bf	638 m	855 m	1 040 baF	1 331 f	1 450 bF
507 bf	786 m	911 bm	1 106 af	1 362 m	1 677 TF
					1 739 bm

N° 2. — *Méthyl-2 butène-2 ol-1* $C^5H^{10}O$

336 bm	486 F	719 ff	955 ff	1 100 f	1 349 f
397 F	570 ff	776 TF	1 007 f	1 221 F	1 385 TF
440 m	595 m	832 ff	1 041 bm	1 320 f	1 453 bTF
					1 678 TF

N° 3. — *Acétate du méthyl-3 pentène-3 ol-2* $C^8H^{14}O^2$

361 f	641 f	853 m	1 224 m	1 385 bm	1 675 TF
403 f	767 f	932 bff	1 324 bm	1 451 bF	1 737 f

N° 4. — *Méthyl-3 pentène-3 ol-2* $C^6H^{10}O$

334 m	542 ff	885 bm	1 038 f	1 219 m	1 384 bF
373 bm	747 bm	944 m	1 077 f	1 270 ff	1 450 bF
507 m	830 bf	985 m	1 120 f	1 315 baF	1 672 TF

• N° 5. — *Méthyl-3 pentène-3 bromo-2* C^6H^9Br

284 m	559 ff	928 bm	1 179 baf	1 387 ff	
392 m	598 baF	1 003 f	1 220 aF	1 450 bf	
425 ff	755 af	1 077 f	1 309 ff	1 661 TF	

N° 6. — *Acétate de l'éthyl-2 butène-2 ol-1* $C^8H^{14}O^2$

299 bf	704 ff	905 f	1 059 f	1 314 f	1 741 f
358 bf	763 baF	934 m	1 077 m	1 355 ff	
400 bf	795 f	959 f	1 112 m	1 379 F	
528 bff	822 f	993 m	1 223 m	1 450 bF	
637 bF	875 bm	1 030 bm	1 273 f	1 672 TF	

N° 7. — *Ethyl-2 butène-2 ol-1* $C^8H^{12}O$

429 ff	828 ff	986 f	1 104 f	1 377 bm
742 f	883 ff	1 023 f	1 220 bf	1 451 bF
758 f	912 ff	1 071 f	1 308 f	1 671 F

N° 8. — *Diméthyl-2-3 pentène-3* C^7H^{14}

325 m	540 f	819 f	1 006 f	1 202 bF
348 m	572 f	872 m	1 102 F	1 347 f
368 f	700 ff	923 ff	1 162 f	1 380 bF
485 F	720 F	948 F	1 220 m	1 453 bTF
509 f	732 F	993 f	1 251 f	1 666 F

N° 9. — *Acétate de l'isopropyl-2 butène-2 ol-1* $C^9H^{16}O^2$

360 bf	853 m	1 155 bm	1 328 bff	1 640 ff
609 ff	928 m	1 184 ff	1 385 bf	1 670 F
633 f	1 010 f	1 308 ff	1 452 F	1 737 f

N° 10. — *Isopropyl-2 butène-2 ol-1* $C^7H^{14}O$

881 f	1 030 ff	1 104 ff	1 266 f	1 379 bf	1 669 TF
935 f	1 070 ff	1 211 f	1 322 f	1 452 TF	

N° 11. — *Acétate du méthyl-2 pentène-2 ol-1* $C^8H^{14}O^2$

614 f	825 bm	1 026 bm	1 265 bm	1 389 bm	1 743 bm
639 m	915 bm	1 063 bm	1 307 m	1 452 bF	
763 ff	964 bf	1 225 bm	1 360 bm	1 675 TF	

N° 12. — *Méthyl-2 pentène-2 ol-1* $C^6H^{12}O$

391 ff	753 bf	910 bf	1 106 bf	1 304 m	1 673 TF
472 bf	821 m	1 007 bm	1 222 bm	1 387 m	
587 bf	853 bf	1 048 bm	1 262 m	1 450 bTF	

N° 13. — *Phényl-3 pentène-3* $C^{11}H^{14}$

367 f	837 f	1 033 m	1 158 m	1 379 m	1 646 TF
407 f	908 f	1 064 f	1 180 ff	1 352 ff	
618 m	949 ff	1 090 f	1 241 bF	1 447 bTF	
719 m	1 001 TF	1 123 m	1 284 bF	1 600 TF	

N° 14. — *Acétate du phényl-3 pentène-3 ol-2* $C^{13}H^{16}O^2$

232 bf	445 ff	769 f	1 034 bm	1 274 bm	1 601 TF
261 ff	519 bf	850 bm	1 136 bm	1 320 bm	1 656 bF
295 f	613 m	918 bm	1 158 m	1 367 m	1 738 f
353 m	718 f	943 m	1 181 af	1 393 m	
412 m	732 m	1 003 TF	1 226 bm	1 448 bF	

N° 15. — *Phényl-3 pentène-3 ol-2* $C^{11}H^{14}O$

234 bm	517 ff	844 f	1 069 bf	1 320 bf	1 600 TF
274 bm	609 blF	878 f	1 133 bf	1 360 bf	1 658 bF
351 bf	712 m	927 m	1 155 aF	1 386 m	
406 m	725 m	1 002 TF	1 178 ff	1 445 bF	
449 bf	767 m	1 030 aF	1 220 bm	1 575 m	

N° 16. — *Triméthyl-2-2-3 pentène-3* C^8H^{16}

322 bm	636 ff	924 baF	1 205 baF	1 402 m	
379 bm	662 aF	998 ff	1 262 f	1 455 bTF	
462 m	694 F	1 030 ff	1 334 m	1 638 f	
534 aF	826 aF	1 064 ff	1 377 m	1 660 TF	

N° 17. — *Tert.butyl-2 butène-2 ol-1* $C^8H^{16}O$

532 f	923 m	1 203 bm	1 445 F		
638 f	981 f	1 335 f	1 469 F		
833 f	1 036 bm	1 382 f	1 655 F		

N° 18. — *Acétate du tert.butyl-2 butène-2 ol-1* $C^{10}H^{18}O^2$

385 f	616 aF	836 aF	1 065 f	1 385 f	1 740 m
436 f	649 f	928 aF	1 203 F	1 445 aF	
476 f	710 ff	1 008 f	1 332 m	1 465 aF	
535 m	733 ff	1 029 bm	1 365 f	1 658 F	

N° 19. — *Acétate d'α éthyl cyclohexényl* $C^{10}H^{16}O^2$

401 ff	762 f	998 f	1 254 m	1 381 bm	1 737 m
545 ff	787 ff	1 021 ff	1 272 m	1 434 TF	
618 f	851 bf	1 065 bm	1 302 m	1 448 bTF	
657 ff	921 aF	1 188 m	1 332 m	1 672 TF	

N° 20. — Δ^1 éthyl-1 cyclohexénol-6 $C^8H^{14}O$

304 ff	611 bf	849 bm	1 051 baF	1 217 f	1 347 m	1 667 TF
358 ff	645 bf	886 f	1 080 m	1 253 aF	1 381 bm	
478 f	707 m	918 m	1 102 m	1 271 aF	1 433 TF	
554 f	793 m	963 bf	1 183 m	1 300 m	1 451 bF	

N° 21. — Δ^1 éthyl-1 cyclohexénone-6 $C^8H^{12}O$

246 bf	595 ff	852 f	1 057 bm	1 308 ff	1 460 bm
302 bf	672 f	879 m	1 093 m	1 345 f	1 636 TF
446 bf	717 f	911 bf	1 175 m	1 380 bm	1 670 bTF
485 bf	820 f	972 bf	1 248 bm	1 434 F	

N° 22. — *Acétate du Δ^1 éthyl-1 cyclopenténol-5* $C^9H^{14}O^2$

851 bm	949 m	1 077 ff	1 210 m	1 384 f	1 654 TF
900 bm	1 032 m	1 167 ff	1 313 ff	1 445 TF	1 733 f

N° 23. — *Δ^1 méthyl-1 bromo-6 cyclohexène* $C^7H^{11}Br$

170 TF	416 TF	662 TF	898 m	1 162 f	1 433 F
198 m	443 TF	689 f	963 m	1 189 TF	1 455 f
255 f	489 f	767 ff	1 009 m	1 255 m	1 661 TF
272 m	501 f	783 m	1 033 m	1 305 m	
326 aF	527 aF	806 ff	1 086 bm	1 349 f	
354 aF	605 TF	868 m	1 136 aF	1 366 aF	

N° 24. — *Δ^1 diméthyl-1-6 cyclohexène* C^8H^{14}

300 af	519 m	801 f	978 bm	1 224 f	1 378 aF
338 m	563 aF	838 f	1 025 bm	1 259 m	1 448 bTF
377 ff	628 aF	856 f	1 093 bm	1 289 m	1 668 TF
435 m	716 F	873 m	1 154 f	1 307 m	
472 m	748 F	932 m	1 165 m	1 355 aF	

N° 25. — *Δ^{1-3} diméthyl-2-3 cyclohexadiène*
(obtenu par différence) C^8H^{12}

479 m	702 m	981 m	1 252 f	1 402 ff	1 450 baF
626 ff	873 aF	1 147 bm	1 380 aF	1 428 TF	1 642 TF

N° 26. — *Acétate du pentène-2 ol-4* $C^7H^{12}O^2$

332 m	584 f	875 f	1 063 f	1 302 F	1 679 F
358 m	643 aF	895 m	1 136 bf	1 329 m	1 734 m
456 f	786 bf	950 bf	1 173 bf	1 378 m	
514 bf	847 bm	1 040 bm	1 251 bf	1 452 F	

N° 27. — *Pentène-2 ol-4* $C^5H^{10}O$

361 m	597 ff	865 m	1 042 m	1 245 ff	1 648 F
438 f	791 bm	916 m	1 065 m	1 300 TF	1 679 TF
492 ff	831 f	970 m	1 113 m	1 379 aF	
517 ff	851 m	1 027 m	1 163 ff	1 452 bf	

N° 28. — *Acétate d' α cyclohexényl* $C^8H^{12}O^2$

207 bf	416 f	630 aF	857 f	1 099 m	1 255 m	1 733 bm
254 f	464 m	732 bf	888 m	1 145 f	1 340 bm	
271 m	494 m	805 f	910 m	1 198 f	1 399 m	
301 m	551 m	820 m	970 bm	1 220 F	1 444 bf	
372 bf	564 f	832 aF	1 060 baF	1 234 F	1 652 TF	

N° 29. — α cyclohexénol $C^6H^{10}O$

263 bf	562 f	715 bF	1 056 bF	1 254 bf	1 650 F
306 bff	623 f	845 f	1 089 f	1 345 bff	
445 f	671 f	864 f	1 219 F	1 434 F	
478 bff	698 f	965 bF	1 233 bm	1 454 m	

 N° 30. — α cyclohexénone C^6H^8O

253 ff	490 f	759 m	1 055 F	1 233 m	1 455 m
274 ff	627 f	826 f	1 100 f	1 257 f	1 618 TF
307 f	707 m	859 m	1 142 F	1 390 m	1 679 bTF
463 m	735 f	977 m	1 212 F	1 429 bF	

 N° 31. — Bromo-3 cyclohexène-1 C^6H^9Br

229 f	452 bf	720 f	860 m	966 ff	1 233 m	1 428 f
336 ff	515 m	732 f	883 f	1 136 m	1 254 ff	1 641 TF
388 aF	579 m	830 m	918 ff	1 185 m	1 394 f	

 N° 32. — Δ^1 méthyl-3 cyclohexène-1 C^7H^{12}

235 ff	466 m	768 f	963 m	1 206 f	1 395 m
273 ff	479 ff	782 TF	989 m	1 226 bTF	1 433 TF
293 m	534 m	803 ff	1 033 f	1 255 m	1 457 TF
340 m	672 m	847 f	1 063 baF	1 291 f	1 648 TF
385 ff	703 f	861 aF	1 096 aF	1 318 f	
441 aF	723 m	893 bf	1 118 m	1 342 m	

 N° 33. — Acétate du Δ^1 méthyl-6 cyclohexénol-3 $C^9H^{14}O^2$

302 ff	687 ff	895 m	1 105 bf	1 334 m	1 735 f
346 ff	740 bf	950 m	1 163 bff	1 399 ff	
479 ff	790 bm	971 m	1 212 F	1 434 aF	
583 ff	834 m	1 001 ff	1 240 F	1 461 aF	
634 bm	867 m	1 020 ff	1 312 f	1 647 TF	

 N° 34. — Δ^1 méthyl-6 cyclohexénol-3 $C^7H^{12}O$

329 f	479 f	713 m	943 bff	1 100 bm	1 430 aF
370 f	592 bm	736 m	968 aF	1 162 ff	1 457 aF
410 m	637 ff	778 aF	1 013 bf	1 213 F	1 644 TF
452 f	676 ff	800 m	1 062 bm	1 231 F	

 N° 35. — Δ^1 méthyl-6 cyclohexénone-3
(spectre incomplet) $C^7H^{10}O$

1 181 m	1 212 m	1 388 F	1 429 F	1 458 F	1 615 F	1 675 bF
---------	---------	---------	---------	---------	---------	----------

N° 36. — *Acetate du Δ^1 méthyl-4 cyclohexénol-3* $C^9H^{14}O^2$

307 ff	446 ff	633 m	895 m	1 101 bm	1 435 m
345 ff	473 ff	700 ff	915 m	1 124 m	1 459 m
390 ff	555 f	797 bff	943 ff	1 210 m	1 654 TF
413 ff	591 ff	867 m	985 ff	1 240 m	1 734 m

N° 37. — Δ^1 méthyl-4 cyclohexénol-3 $C^7H^{12}O$

416 f	547 ff	779 bm	971 m	1 201 m	1 654 F
443 f	572 m	802 f	1 012 bf	1 236 aF	
464 m	615 ff	838 m	1 068 bff	1 343 ff	
484 mf	711 m	858 ff	1 098 m	1 435 F	
519 f	736 m	941 f	1 121 m	1 459 F	

N° 38. — C^5H^9 — Se — C^5H^9 $C^{10}H^{18}Se$

263 bm	615 TF	815 ff	1 079 bm	1 381 F	
385 bF	636 m	887 ff	1 145 m	1 404 f	
450 TF	658 m	932 ff	1 185 F	1 449 bm	
520 f	727 f	957 m	1 220 F	1 638 m	
554 ff	778 F	1 030 bm	1 343 F	1 665 TF	

Abréviations : TF très forte, F forte, aF assez forte, m moyenne, f faible, ff très faible, b bande.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail j'ai établi les règles d'oxydation en milieu acétique des carbures monoéthyléniques par l'anhydride sélénieux, aussi bien en série aliphatique qu'en série alicyclique. Pour cela j'ai dû préparer les différents types possibles de carbures éthyléniques et étudier leur oxydation. Les règles d'oxydation, ainsi établies, forment un ensemble cohérent et permettent à coup sûr la prévision des réactions.

Les produits d'oxydation ont souvent consisté en mélanges complexes dont j'ai réussi à isoler, suivant les cas, des sélinites d'alcools α éthyléniques dont la plupart étaient inconnus, ou des carbures diéniques dont j'ai réussi à établir la constitution.

Les résultats obtenus montrent que l'oxydation des carbures éthyléniques par l'anhydride sélénieux constitue un mode de préparation avantageux des alcools α éthyléniques et de leurs dérivés. Je me suis d'ailleurs servi, inintermittamment, de ce procédé d'oxydation pour préparer mes carbures éthyléniques, inconnus ou mal connus, nécessaires à mon travail.

J'ai obtenu des exemples très nets de transposition du type allylpropénylique dans des corps moléculaires complexes ce qui n'était guère connu que pour des cycles complexes.

Le mécanisme de l'oxydation a retenu mon attention et j'ai réussi à isoler un composé sélénié intermédiaire dont la structure a été établie. Les propriétés de ce corps m'ont permis de proposer, comme explication de l'action de l'anhydride sélénieux, une suite de réactions appuyées sur des données expérimentales, ce qui n'avait pu être fait jusqu'ici pour l'oxydation des carbures éthyléniques.

Enfin pour l'identification des corps, l'établissement de leur structure ou la vérification de leur formule, j'ai, en plus des moyens chimiques habituels; largement utilisé la spectrographie Raman (plus d'une centaine de spectres ont été faits dont près de quarante inédits) et cela m'a permis dans bien des cas d'éviter des tâtonnements.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	I
Chapitre premier. — <i>Technique de l'oxydation par l'anhydride sélénieux</i>	4
Chapitre II. — <i>Oxydation des carbures dont un au moins des carbones doublement lié est complètement substitué</i>	9
<i>Première partie. — Carbures aliphatiques.</i>	
Généralités	9
Partie expérimentale	11
<i>Deuxième partie. — Carbures cycliques.</i>	
Généralités.	24
Partie expérimentale.	29
Chapitre III. — <i>Oxydation des carbures dont aucun des carbones doublement liés n'est complètement substitué</i>	40
<i>Première partie. — Carbures aliphatiques.</i>	
Généralités.	40
Partie expérimentale.	41
<i>Deuxième partie. — Carbures cycliques.</i>	
Généralités.	47
Partie expérimentale.	48
Chapitre IV. — <i>Mécanisme de l'oxydation par l'anhydride sélénieux</i>	57
Partie théorique	57
Partie expérimentale.	62
Chapitre V. — <i>Spectres Raman inédits</i>	65
Conclusions	71

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude des substances fibreuses
au moyen de la diffraction
des électrons et des rayons X.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Novembre 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

